

**ÚJ MÉRÉSI ELJÁRÁS ÉS ESZKÖZ
A PONTOSSÁG ÉS A DETEKTÁLÁSI HATÁROK
JAVÍTÁSÁRA
AZ ELEKTRONMIKROSZKÓPOS ANALITIKÁBAN**

Értekezés
az MTA Doktora cím
elnyerésére

Pozsgai Imre
a fizikai tudományok kandidátusa

Budapest
2003

I. Bevezetés

I. 1. A társadalmi és tudományos háttér.

A műszaki, módszertani fejlesztő munka kezdete 1980-ra nyúlik vissza. A 80-90-es évtizedben meghatározó volt, hogy a kutatás valamilyen hasznos társadalmi igényt elégítsen ki, tekintettel arra, hogy sem a hazai ipar, sem pedig a tudományos kutatás nem bővelkedett anyagi javakban. Új, nagy értékű berendezések beszerzése inkább kivételnek, mint szabálynak számított. Az MTA Műszaki Fizikai Kutatóintézetének berendezései olyan feladatok elvégzésével voltak leterhelve, amelyek kutatására az iparban illetve ipari kutatóintézetben nem volt lehetőség. Ugyanakkor az intézetünknek is érdeke volt az iparból származó feladatok elvállalása és lehető legjobb minőségű elvégzése, hiszen az intézet fenntarthatósága függött az így szerzett bevételektől. A kutató leleményességétől függött, hogy mily módon tud pótolni a be nem szerezhető berendezést, és ha pótolta, mily módon tudja úgy továbbfejleszteni, hogy külföldi vetélytársával tudományos szempontból is versenyképes maradjon. Ez a kettősség jellemezte a 80-as és 90-es évtizedet, és ez a kettősség tükröződik a disszertációmban is.

Az első lépésben olyan energiadiszperzív röntgenfluoreszcens spektrométer hiányát kellett pótolni, amely bár kereskedelmi forgalomban kapható volt, mégsem volt reális esélyünk a megvásárlására. A kereskedelmi röntgenfluoreszcens spektrométer kb. egy nagyságrenddel jobb detektálási határokat biztosított volna, mint a laboratóriumunkban meglévő pásztázó elektronmikroszkóp és energiadiszperzív spektrométer (EDS) műszerkombináció.

A második lépésben már arra is gondolni lehetett, hogy ha műszaki fejlesztések révén már nemcsak elektronsugaras mikroanalízist (elektron-gerjesztéssel indukált röntgenemissziót) hanem röntgenfluoreszcens analízist (röntgen-gerjesztéssel indukált röntgenemissziót) is tudunk végezni, akkor érjünk el jobb detektálási határokat, mint amilyeneket kereskedelmi berendezéssel el lehet érni, majd tegyük a módszert lokálissá, mert a kereskedelmi berendezés erre nem volt képes. A lokalitás kérdése nem elvont jelentőségű, hisz a tudomány fejlődésének egyik ismérve, hogy minél kisebb terepről tudjunk értékelhető információt szerezni.

A terveket szigorú peremfeltétel korlátozta: bármilyen fejlesztést úgy kellett végezni a berendezéseken, hogy a mindennapi szolgáltató tevékenységet ne zavarja. Az 1977-ben beszerzett pásztázó elektronmikroszkópon (SEM) 1989-ig intenzív szolgáltató tevékenység folyt és ezen belül mintegy öt éven át napi két műszakban végeztünk szolgálatot. A megbízásokat széles területről kaptuk, fő megrendelőnk a Híradásipari Kutatóintézet (később Mikroelektronikai Vállalat) volt, ezt követték a saját intézetünk a Műszaki Fizikai Kutatóintézet társfőosztályai, de az Egyesült Izzótól a Berlin-i Werk für Fernsehelektronik-ig számos intézménnyel szerződéses kapcsolatban álltunk. A disszertáció későbbi részeiben a nagyszámú partner közül néhányat megemlítek.

Miután a fejlesztés társadalmi oldaláról ható hajtóerőit röviden érintettem, tudományos oldalról is volt egy izgató kérdés: vajon lehet-e olyan mikroröntgen fluoreszcens analízist kifejleszteni, amely mind abszolút, mind pedig a relatív érzékenység tekintetében a kiváló, mert az addig ismert analitikai módszerek vagy jó abszolút vagy jó relatív érzékenységgel rendelkeztek.

A disszertációm másik területe a transzmissziós elektronmikroszkópban (TEM) végzett lokális rétegvastagság meghatározással és lokális kémiai analízissel foglalkozik. Gyökerei a kandidátusi munkámhoz nyúltak vissza. A 70-es évek elején beszerzett, hullámhosszdiszperzív röntgenspektrométerrel (WDS) ellátott transzmissziós elektronmikroszkópunkban speciális és fontos feladatok megoldása volt lehetséges. Hadd utaljak a

Barna Árpád és munkatársai által végzett mérésekre, amelyekkel volfrámban az adalékolt kálium által felfűjt buborékok kálium tartalmát lehetett meghatározni. Ez annak idején tudományos újdonság volt, de később fontos gyakorlati szemponttá változott.

A kandidátusi disszertációm eredményeként lehetővé vált, hogy transzmissziós elektronmikroszkópban vékony mintákon az analizált pontok lokális vastagságát és lokáli kémiai összetételét meghatározzuk, anélkül, hogy egy kényszerű 100%-ra való normálási folyamatot végrehajtsunk. Ez az eredmény pusztán tudományos érdekességgé vált egyrészt amiatt, hogy a világon tíznél kevesebb transzmissziós elektronmikroszkóp volt hullámhosszdiszperzív röntgenspektrométerrel ellátva, másrészt azért, mert a világ az energiadiszperzív röntgenspektrométerrel felszerelt transzmissziós elektronmikroszkóp használatát preferálta. Ez a váltás nem a véletlen műve volt, hanem annak következménye, hogy az EDS-ek egy nagyságrenddel kisebb besugárzó elektronáramot igényeltek, mint a WDS-ek, továbbá az EDS kevésbé időigényes (párhuzamos detektálás), mint a WDS (szekvenciális detektálás).

A trendet követve mi is átálltunk az energiadiszperzív spektrométer használatára, a felsorolt előnyök miatt. A kihívás közvetlen volt, sok tudományos és gyakorlati ok miatt meg kell tudnunk határozni a vizsgált minták lokális vastagságát és lokális kémiai összetételét. A kandidátusi munkámban, hullámhosszdiszperzív spektrométerre kidolgozott módszer az új transzmissziós mikroszkópra nem volt adaptálható. A munkám peremfeltétele ismét az volt, hogy csak olyan műszaki változtatásokat lehet végrehajtani a transzmissziós elektronmikroszkópon, amely nem zavarja az ugyanott dolgozó többi kutató minden napos munkáját.

I. 2. Célkitűzések és műszaki háttér

A célkitűzésem a detektálási határok javítása tömb anyagú mintán (SEM-ben), és az analízis pontosságának javítása vékony mintákon (TEM-ben)

Az eddig általánosságban említett célok mögött konkrétan két területen végzett munka rejlik. Az első terület, röntgenfluoreszcens feltétek fejlesztése a JEOL gyártmányú JSM35 típusú pásztázó elektronmikroszkópra szerelt KEVEX gyártmányú energiadiszperzív röntgenspektrométerhez. A második pedig, a Philips gyártmányú CM20 típusú transzmissziós elektronmikroszkóp olyan átalakítása, amely lehetővé teszi a transzmittált elektronintenzitás részarányának meghatározását és ennek alapján módszer kidolgozását a minták lokális tömegvastagságának meghatározására.

Az energiadiszperzív röntgenspektrométerrel felszerelt pásztázó elektronmikroszkópok (SEM) számos olyan kitűnő tulajdonsággal rendelkeznek, amelyek kívánatossá teszi, hogy egy-egy gyár vagy kutatóintézet rendelkezzen ezzel a műszerkombinációval.

A SEM képek plasztikusak, felbontóképeség és mélységelesség szempontjából nagyságrendekkel felülmúlják a fénymikroszkópos felvételeket. Tömb anyagú mintákon végezhető, minimális minta-előkészítést igényel. Termikus katóddal működő SEM-ek 3-4 nm, míg a téremissziós katódú SEM-ek 1 nm vagy annál is jobb felbontást tesznek lehetővé. Az elektron-anyag kölcsönhatás eredményeként adódó valamennyi jel (elektron, fény vagy röntgensugárzás) felhasználható képalkotásra. A SEM-ben EDS-sel végezhető elektronsugaras mikroanalízis roncsolásmentes, nagy laterális felbontóképeségű (0,5 μm - 10 μm) és az abszolút detektálási határai (10^{-14} - 10^{-15} g) is kedvezőek. Külön említést érdemel, hogy könnyen és gyorsan fel lehet venni a mintát alkotó elemek kétdimenziós eloszlását.

A SEM-EDS műszerkombináció egyik hátránya a viszonylag szerény relatív detektálási határai, amelyek a vizsgált elem rendszámától függően 1000-2000 ppm tartományba esnek. *Ezért azt a célt tűztem ki magam elé, hogy a JEOL gyártmányú JSM35 típusú pásztázó*

elektronmikroszkóp energiadisperzív röntgenspektrométeréhez olyan röntgenfluoreszcens feltétet fejleszték ki, amellyel javítani tudom a SEM-EDS rendszer relatív detektálási határait, és nyomelem analízisre is képessé tudom tenni.

Minthogy nemzetközi együttműködésben olyan modernebb mikroszkópon is dolgoztam, ahol a mikroanalízishez szükséges munkatávolság (az objektív lencse és a minta közötti távolság) meglehetősen kicsi volt (10 mm) és az EDS-re feltét már nem volt elhelyezhető a detektor és az objektív lencse közötti szűk hely miatt, így egy másik típusú, a mikroszkóp tárgyasztalára helyezhető röntgenfluoreszcens feltét kifejlesztésére is “rákényszerültünk”

A disszertációm témájának második területén, a modern transzmissziós elektronmikroszkópiában nagyon fontos a vizsgált minta tömegvastagságának ismerete. Ennek ellenére a minta tömegvastagságának meghatározása nem volt kielégítően megoldva. Néhány speciális esetben meg lehetett határozni az elektronmikroszkópos preparátumok vastagságát, pl. ha a minta elég vékony ahhoz, hogy elektronenergia veszteségi méréseket lehessen rajta végrehajtani feltéve, hogy a mikroszkóp fel volt szerelve a költséges elektronspektrométerrel. Egy másik speciális eset az, amikor a minta kristályos és elég vastag ahhoz, hogy a konvergens sugarú elektrondiffrakció kiértékelhető, azaz nem üres, szerkezet nélküli diffrakciós foltokat ad. Ilyenkor az adott irányhoz tartozó extinkciós hossz értékének kellő pontosságú ismerete is szükséges. A gyakorlatban gyakran nem teljesülnek azok a feltételek, amelyek a mintavastagság egyik vagy másik módszerrel történő meghatározásához elengedhetetlenek. A Műszaki Fizikai Kutatóintézetben, ahol a méréseket végeztem, nem rendelkezünk elektron energiaveszteségi spektrométerrel és az utód-intézetében jelenleg sem áll rendelkezésre. *Ezért azt a feladatot tűztem ki célul magam elé, hogy a Philips CM20-as transzmissziós elektronmikroszkópot alkalmassá teszem a transzmittált elektronintenzitás mérésére, és ezen az alapon eljárást dolgozok ki amorf és polikristályos minták tömegvastagságának meghatározására.*

Az említett feltétel, hogy a fejlesztés a mikroszkópon dolgozó többi kutató munkáját ne zavarja itt még szigorúbb korlátot jelentett, mint a pásztázó elektronmikroszkóp esetében. Ugyanis a transzmissziós elektronmikroszkóp vákuumrendszerében a nyomás két nagyságrenddel kisebb, mint a SEM-ben, ezért olyan kísérleti elrendezést kellett tervezni, amelynek alkalmazása nem jár együtt a vákuumrendszer belevegőzésével.

II. Mikroröntgen fluoreszcens feltétek fejlesztése pásztázó elektronmikroszkóphoz csatolt energiadisperzív röntgenspektrométerre.

II. 1. Irodalmi előzmények

Az irodalmi előzmények kapcsán először azt szeretném ismertetni, ami a munkám megkezdése 1980 előtt az irodalomban rendelkezésre állt, majd szeretnék kitérni arra a fejlődésre is, ami a röntgenfluoreszcens munkám befejezése (1995) után és jelen disszertáció megírás közötti időszakban végbement. Az elektronmikroszkópon kívül és belül megvalósított mikroröntgenfluoreszcens technikákat egy áttekintő cikkben (review paper) foglaltam össze 1991-ben az X-Ray Spektrometry-ben. [A1]

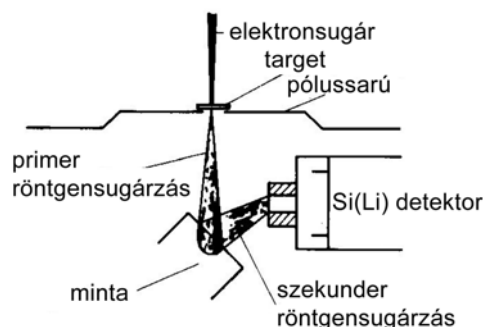
Időbeli sorrendben ismertetem azokat a mérőföldköveket, amelyek a mikroröntgenfluoreszcens analízis (μ XRF) fejlesztésében fellelhetők, függetlenül attól, hogy a fejlesztés az elektronmikroszkópban röntgenső nélkül, vagy mikroszkópon kívül röntgenső felhasználásával következett be. Ezt követi egy sokkal költségesebb technika, a szinkrotronsugárzás alkalmazásával megvalósított mikroröntgenfluoreszcens analízis.

Az Si(Li) detektorral működő energiadisperzív röntgenspektrométer (EDS) 1971-ben vált technológiailag éretté és 1973-ban már nyomelemeket is lehetett vele detektálni röntgenfluoreszcens (XRF) elrendezésben [II]. Az elektrongerjesztéssel kiváltott röntgen mikroanalízis (EPMA) a detektálási határai azonban 1000-2000 ppm tartományban mozogtak

és az új évezred félvezető EDS detektorai is csak ennyire képesek. A 1980-as évtizedben a röntgenfluoreszcens spektrométereknek laterális felbontása nem volt, hisz 3-4 cm-es nyalábátmérővel dolgoztak. Másrésről az EDS-sel felszerelt pásztázó elektronmikroszkópokban (SEM) és elektronsugaras mikroanalizátorokban a jó laterális felbontóképességgel végezhető analízis, viszont a detektálási határai nem voltak elég jók a nyomelem analízisre. A SEM-ekben a fékezési röntgensugárzás közvetlenül bejuthat az EDS detektorába, és akadályává válik a nyomelem analízis megvalósításának.

Ezért természetes volt a törekvés mind az XRF, mind pedig az EPMA oldaláról, hogy áthidalják a két módszer közötti "hézagot", hogy nyomelemanalízist lehessen végezni jó laterális felbontóképességgel. Ebben impliciten az is benne foglaltatik, hogy az XRF-fel rendelkezők a mikroszkóp árát, az elektronmikroszkóppal rendelkezők az XRF spektrométer árát akarták megtakarítani. A jól laterális felbontású nyomelem analízisre irányuló törekvés még az EDS spektrométerek megjelenését is megelőzte. Heinrich [12] 1962-ben módosította a General Electric XRD-5 típusú kristály-diffraktométerét, úgy, hogy a mintából kilépő másodlagos röntgensugárzást egy injekciós tűn, majd két résen keresztül engedte az analizátor kristály felé. Ily módon le tudta szűkíteni a vizsgált mintaterületet kb. 300 μm -re. A kísérlet oly sikeres volt, hogy kereskedelmi termék is lett belőle.

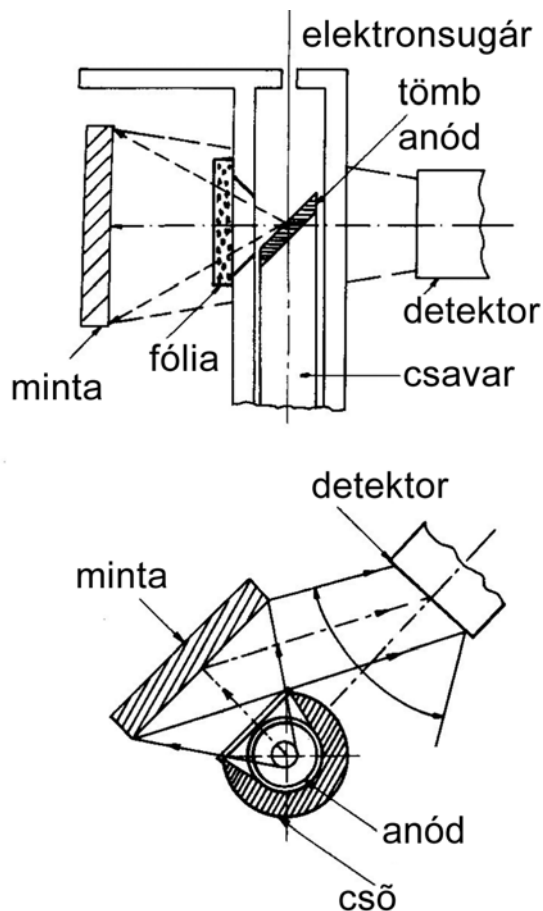
Az EDS-nek az analitikába történt "bevonulása" után Midlemann és Geller [13] 1976-ban épített olyan röntgenfluoreszcens feltétet a röntgenspektrométerhez, amellyel jelentősen meg tudta javítani a pásztázó elektronmikroszkópban elérhető a detektálási határokat az elektrongerjesztéses röntgen mikroanalízishez képest. A detektor visszahúzásakor elektronsugaras mikroanalízist, betolásakor röntgenfluoreszcens analízist lehetett végezni. 25 μm -es molibdén fóliát felhasználva 30 kV-os gyorsítófeszültségen az NBS 612-es üveg standardon vasra, nikkelle, rézre, rubídiumra és stronciumra 2, 4, 3, 9, illetve 9 ppm-es detektálási határokat értek el. Ezek az értékek nagyon jók, de az általuk mért detektálási határoknak a csökkenő rendszámmal való javulása fizikailag kizárt, mert az ionizációs keresztmetszetek csökkennek, ahogy egyre kisebb energiák felé haladunk a molibdén forrás röntgenvonalától eltávolodva. A vasra, nikkelle és rézre mért túl jó detektálási határok oka a spektrális szennyezés lehet, amely az általuk alkalmazott nyitott kísérleti elrendezés következménye. A kifejlesztett feltétet a Tracor Northern cég hozta kereskedelmi forgalomba. Linneman és Reimer 1978-ban szintén demonstrálta a röntgenfluoreszcens analízis hasznosságát az elektronmikroszkópban [14]. Ezt követte Wendt röntgenfluoreszcens szabadalma [15], de az eredményeket csak három évvel később publikálta. [16]. Említésre méltó Weiss 1979-es közleménye is [17]. E a három közleménynek a közös vonása, hogy a szerzők nem határozták meg a detektálási határokat csak csúcs/háttér arányokat. További közös vonás, hogy a röntgenforrás távol van az analizálandó mintától (lásd. pl. 1. ábrát).



1. ábra. Az objektív lencsébe helyezett target távol van a mintától. [17]

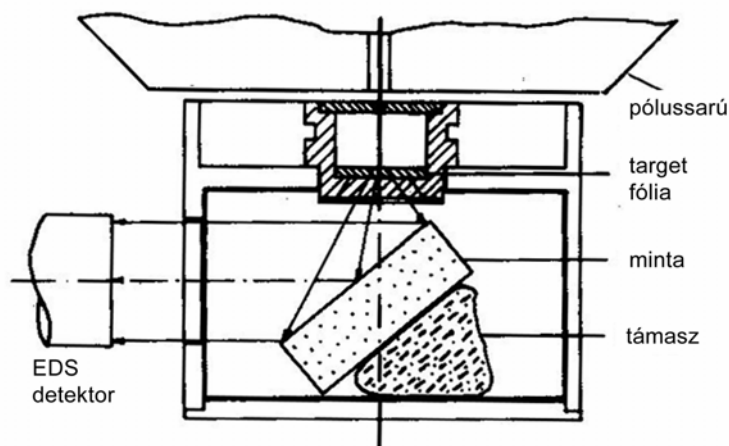
A sugárzás intenzitásának a távolság négyzetével való fordított arányossága miatt a szóban forgó elrendezések kedvezőtlenek a detektálási határok szempontjából. A jó detektálási határ szempontjából nem elegendő a kedvező csúcs/háttér arány (P/B), magának a csúcs intenzitásának (P) is nagynek kell lenni és a kettő szorzata (P^2/B) a döntő. Ezért a szóban forgó három cikk szerzői jelentősen rosszabb detektálási határokat kaptak volna, mint Middleman és Geller.

Az 1982-es nemzetközi Elektronmikroszkópos Konferencián két dolgozat foglalkozott az elektronmikroszkópban megvalósítható röntgenfluoreszcens analízissel. Eckert [18] reflexiós üzemmódban valósította meg (2. ábra), míg én magam transzmissziós elrendezést választottam.[B1]



2. ábra. Eckert reflexiós elrendezése két nézetben

Az én feltétem abban tért el a korábbi megoldásoktól, hogy sikerült transzmissziós elrendezésben az analizálandó mintát és a detektort szoros csatolásban olyan zárt térbe foglalni, ahová a mikroszkóp alkatrészeiből nemkívánatos röntgensugárzás nem juthat be. A röntgenfluoreszcens feltétem részletesebb ismertetését az irodalmi áttekintést követő részben írom le. Itt mindössze azért említem, hogy megmutassam, miként illeszkedik be technika időbeli fejlődésébe. Eckert reflexiós elrendezése kevésbé bizonyult sikeresnek a detektálási határok szempontjából, amint azt a Műszaki Fizikai Kutatóintézetben Eckerttel közösen végrehajtott összehasonlító mérések bizonyították. Ezen mérések és a röntgenfluoreszcens feltétem alapos tanulmányozása után Eckert áttért a transzmissziós üzemmódra. Transzmissziós XRF-feltétjét az ún. Röntgenboxot a Plano cég árusította. [19].

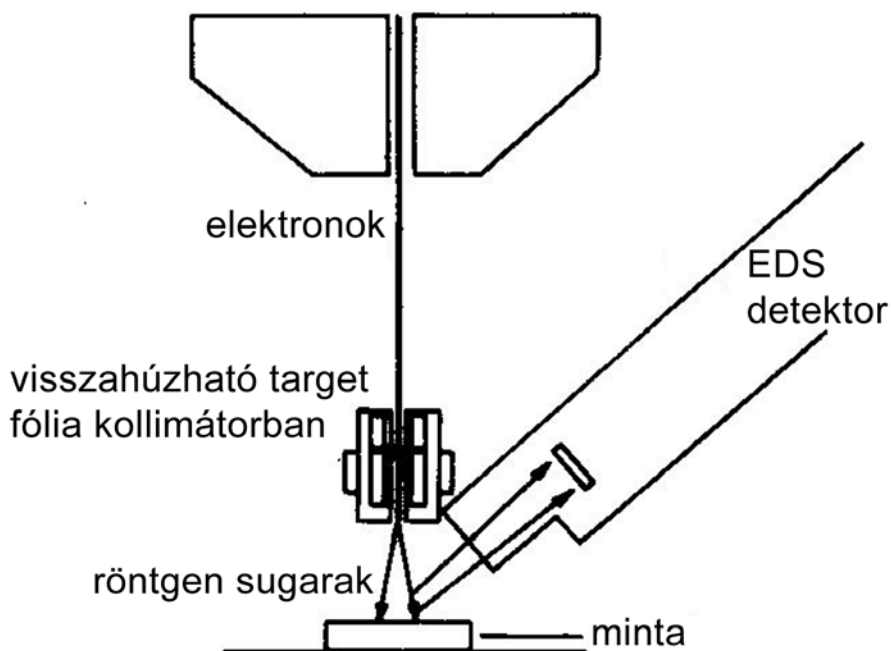


3. ábra. Röntgenbox [19].

Ez idő tájt még volt néhány próbálkozás az elektronmikroszkópban hasznosítható XRF-feltét kivitelezésére [I10, I11, I12] de egy-egy fontos tervezési aspektus fel nem ismerése azt eredményezte, mintha az elérhető végeredmény nem lenne elég ígéretes. Például az [I11] munka szerzői csupán 50 ppm-es detektálási határt vártak kísérleti elrendezésüktől.

A Hamburgban leközölt XRF feltétem [B1] és személyes útmutatásaim alapján készült el egy XRF-feltét Grazban [I13] és Ljubljanában [I14] és a szerzők hivatkoztak munkámra.

A Link Analytical and Cambridge Technology is forgalomba hozott Trace Element Detection System" néven egy röntgenfluoreszcens feltétet.



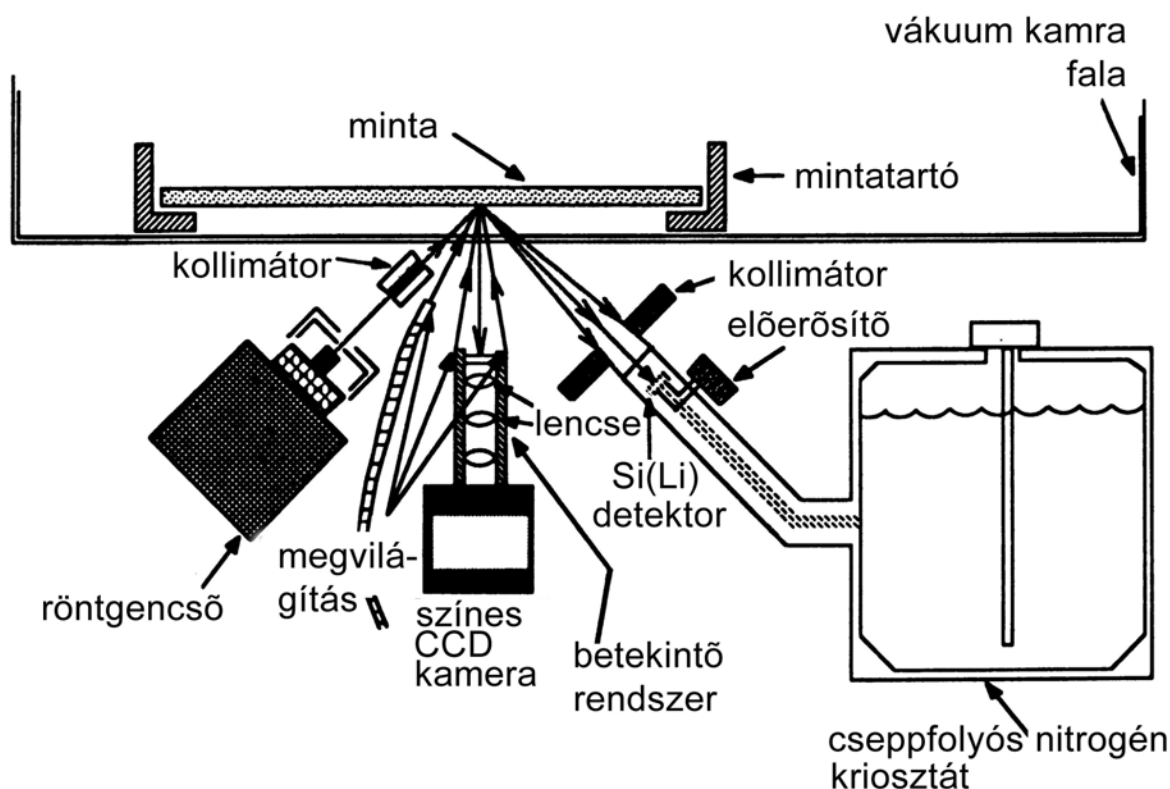
4. ábra. Link Analytical and Cambridge Technology XRF feltétje

A 4. ábrán jól látható, hogy igyekeztek megvalósítani a "szoros csatolást", azaz a forrás és minta valamint a minta és a detektor közötti távolságot a lehető legkisebbre méretezték a jó detektálási határok érdekében.

Annak ellenére, hogy mind a gyártó prospektusa, mind az egyik felhasználója hivatkozik munkámra [I15], mégsem olvasták el eléggé figyelmesen, mert, a réz, titán és alumínium targetek (vékony fóliából álló transzmissziós röntgenforrások) vastagságának és a gyorsító feszültségnek a helytelen megválasztása miatt a technika igazi képességei árnyékba kerültek. Al-ra és Si-re például rosszabb detektálási határokat kaptak (0,6% illetve 0,35%), mint elektronsugaras mikroanalízis (0,2% mindkét elemre) esetén.

A fejlesztés nem állt meg a röntgensővel való mikrofluoreszcens analízis megvalósítása terén sem. Nichols és Ryon [I16] (1986) Heinrich-hez hasonlóan röntgen diffraktométert alakított át mikroröntgen fluoreszcens analízátorrá. A Rigaku típusú mikrodiffraktométerhez 18 kW-os forgóanódos röntgensövet, 10, 30 és 100 μm -es apertúrákat használtak. Ellentétben Heinrich-el, ők a mintát besugárzó primer röntgensugár keresztmetszetét szűkítették le, amely kicsit nagyobb lett, mint a felsorolt apertúrák mérete. A gerjesztett röntgensugárzást Si(Li) detektorral detektálták. Az elért detektálási határok közül példaként egyet említek meg: aranyra 4×10^{-11} -g-ot értek el, 12 kW-os ezüst anódú röntgensővel, 100 μm -es kollimátorral 400 s-os mérésidő alatt.

Nem sokkal később Wherry és Cross [I17] (1986) beszámolt az első kereskedelmi μXRF analízátor prototípusáról, amely a Kevex és a Sandia Livermore Laboratories közös erőfeszítésének eredményeként jött létre.

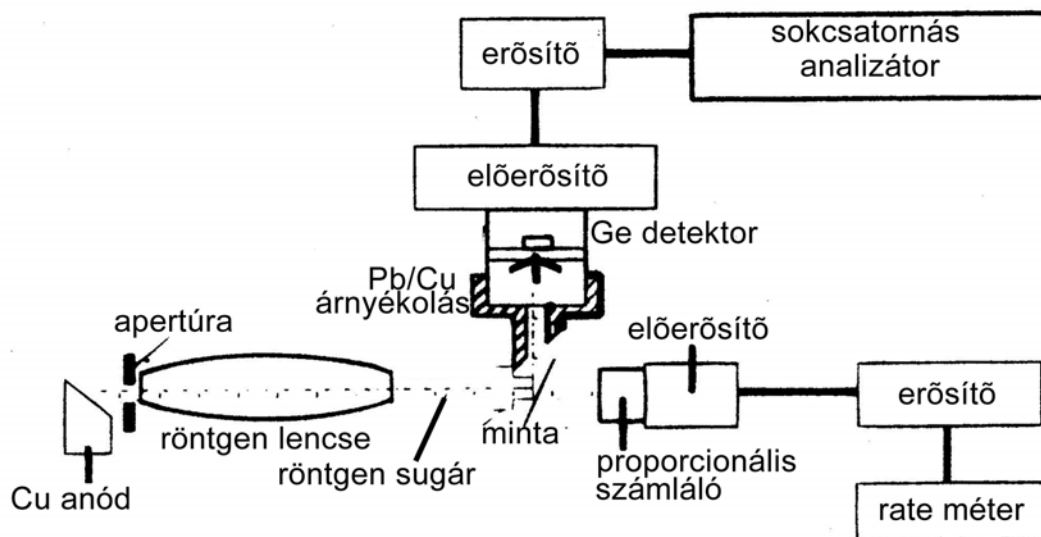


5. ábra. Az első kereskedelmi forgalomban kapható μXRF analízátor sémája

A szerzők Nichols és Ryon tapasztalatát kombinálták a mintatartó asztalának automatizált mozgatásával és a digitális térképkészítés számítógépes programjával. Ez a prototípus már

kisteljesítményű röntgensöveget alkalmazott (50 kV, 1mA), és az analizálandó területet színes CCD kamera segítségével lehetett megfigyelni és kiválasztani. 15 μm -es vastagságú nikkel drótból készült 60 μm -es lyukméretű rácson demonstrálták a berendezés felbontóképességét. Az eddig ismertetett megoldásoktól eltérő irányzat vette kezdetét az 1986-89-es években az üveg kapilláris optika alkalmazása a röntgensugárzás "fókuszálására" [I18, I19, I20]. A megoldás érdekessége, hogy az üveg kapillárisnak a röntgensugárzást "megvezető" hatását már az 1930-as évek elején ismerték, újrafelfedezése pedig csak az említett 1986-1989-es időszakban történt meg. Jentsch és Nahring 1931-ben megmutatta, hogy egyenes üveg kapillárison belül a röntgensugárzás minimális intenzitásvesztéssel terjed totálreflexió révén [I21]. A röntgensugárzásnak az üveg kapillárison belüli terjedése analóg a fénynek az üveg száloptikán belüli terjedésével. A különbség a fényhez képest csak az, hogy a röntgensugárzás törésmutatója kisebb 1-nél ($n \sim 1 - \delta$, ahol δ nagyságrendje 10^{-5} - 10^{-6}), ezért a totál reflexió akkor megy végbe, amikor a sugárzás a kevésbé sűrű közegből (levegő) a sűrűbb közeg (üvegcső fala) halad. Ahogy a fény benne marad a száloptikában, úgy marad a röntgensugárzás a kapillárisban. A kapilláris alkalmazásakor lényegében a távolság négyzetével arányos intenzitásgyengülés megkerüléséről van szó. A kapillárisból kijövő röntgenintenzitást egy erősítési tényezővel jellemzik, amely annak az intenzitásnak a hányadosa, amelyet kapillárisal illetve a kapillárist a két végén lehelyettesítő konvencionális kollimátorral nyernek. Ennek az erősítésnek az értéke 50-1000 közzé esik.

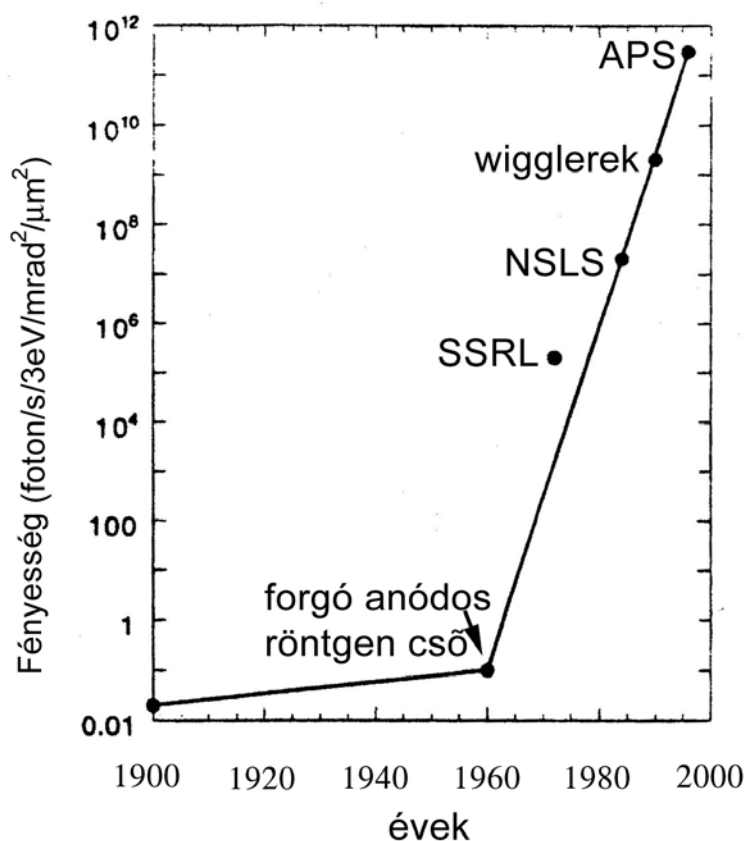
Az üveg kapillárisok fejlődésének kérdését nem lehet megkerülni, annak ellenére sem, hogy kis röntgenfolt-átmérők eléréséhez hosszú kapillárisokra van szükség és ez nem összeegyeztethető a számomra fontos kísérleti adottsággal, a pásztázó elektronmikroszkópban lévő szűk térrel. Az egyenes üveg kapillárisokat a kúposak követték, [I22, I23] majd az ellipszoidálisak. A következő fejlődési lépést a sok száz vagy ezer kapillárisnak lencsévé való összenyalábolása jelentette [I24]. Végül a fejlődés jelen fokán képesek sok százezer darab kapillárisból álló lencsét nem szálanként, hanem egy darabban, monolitikusan előállítani [I25] (6. ábra).



6. ábra. μXRF monolitikus röntgen lencsével és apertúrával [I25].

Mint az ábrából látható, az apertúrát itt sem lehetett nélkülözni. A cikk szerzői 50 μm -es apertúrát és 110 μm -es minimális nyílábmérőt említenek, detektálási határként mangánra $1 \times 10^{-12} \text{g}$ -ot adnak meg. Itt azt is észre kell vennünk, hogy a mangánt Mylar filmre pipettázott oldat beszárítása után mérték, ami jelentősen csökkenti a háttér intenzitását a tömbanyaghoz képest, ezért feltételezhető, hogy a szokásos tömb anyagú mintákon legalább egy nagyságrenddel rosszabb lesz a detektálási határ. A kapillárisok alkalmazása sem annyira problémamentes: a kapilláris maximális transzmissziója az idézett cikkben csak 25% és a transzmissziós koefficiens energiafüggő. Általánosságban igaz a kapillárisokra, hogy szelektív sávszűrőként működnek, a bejövő röntgensugárzás nagy energiás részét erősebben levágják, mint a kisenergiás részt.

A szinkrotronokban rádiófrekvenciás feszültséggel gyorsítják a töltött részecskéket, miközben egyre növekvő mágneses térrel tartják állandó sugarú körpályán. A szinkrotron körpályájának sugara arányos a relativisztikus részecskék kinetikus energiájával. A szinkrotron röntgenforrások már az 1970-es években 3-6 nagyságrenddel fényesebb röntgensugárzást biztosítottak, mint a konvencionális röntgencsővek és ez a különbség az évezred végére 8-12 nagyságrendűvé nőtt (a fényességet az egységnyi forrásfelület által egységnyi térszögbe és egységnyi energiatarományba juttatott foton fluxussal mérik (7. ábra)

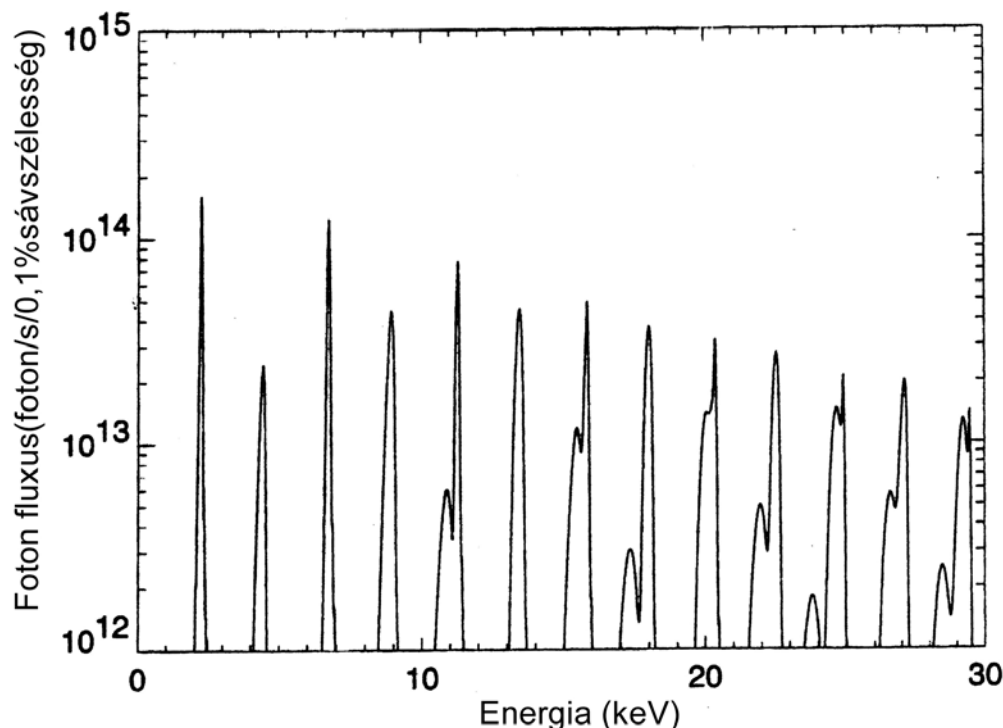


7. ábra. A röntgenforrások 20 keV-en mért fényességének időbeli fejlődése [I26].

Jelölések: SSRL - Stanford Synchrotron Radiation Project, NSLS - National Synchrotron Light Source (Upton, N.Y. USA), APS- Argonne Advanced Photon Source (Chicago IL.)

A 7. ábra szerint az 1970-es évek óta 9 havonta duplázódott meg a röntgenforrások 20 keV-en mért fényessége. Eddig csak a mikroprocesszorok területén láthattunk hasonló (de kisebb sebességű!) fejlődést. A forrás fényessége a detektálási határok szempontjából játszik döntő szerepet. Jelenleg a harmadik szinkrotron generációnál tartunk, amelyek speciális mágneses

szerkezetekkel ún. undulatorokkal nagyon intenzív, nem folytonos, néhány száz elektronvolt energia-szélességű röntgensugárzást biztosít. (8. ábra)



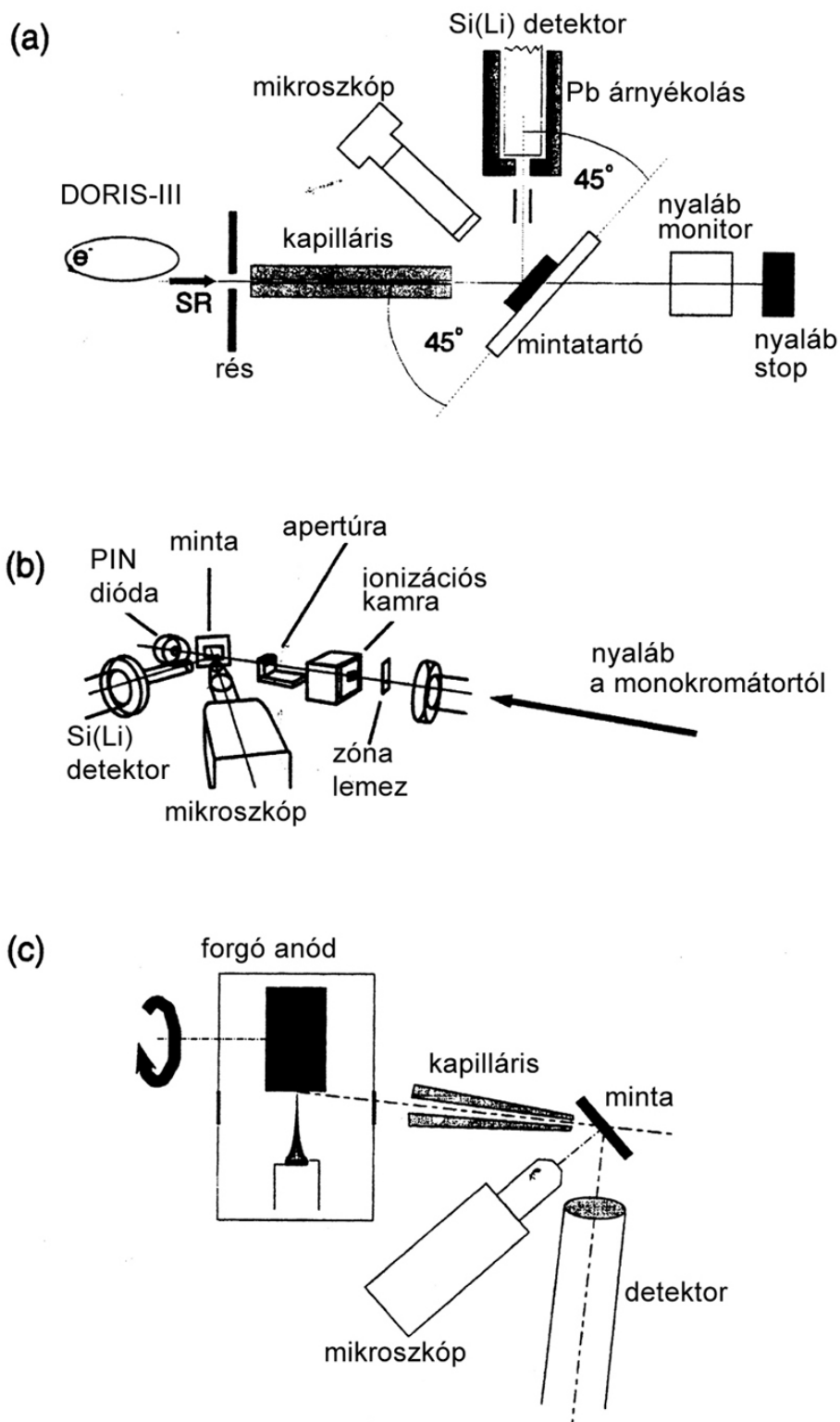
8. ábra. Jellegzetes energiaspektrum, amelyet undulator-ral állítottak elő [I27].
Forrás ID22 (undulator U42) Grenoble, apertúra $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 30 m távolságban a forrástól.

Ez rendkívüli előnyt biztosít a szinkrotronos μXRF -hez, lehetőséget ad a sugárzás "hangolhatóságára", azaz a besugárzó nyalábnak olyan, energia szerinti, optimalizálására, amelyet a vizsgálandó minta összetételéhez igazíthatnak

Az intenzitáson kívül a röntgenoptika fejlődésére is szükség volt, hogy kisméretű röntgennyalábokat elő lehessen állítani. Fresnel-zóna-lemezeket, Kirkpatrick-Baez tükröket, kúpos üveg kapillárisokat vagy Bragg-Fresnel optikát használnak szubmikrométeres röntgennyalábok előállítására [I26]. A lézerrel fűrt apertúrák segítségével 2-10 μm átmérőjű röntgen nyalábokat tudtak kialakítani [I28, I29]. A foltméret tekintetében a rekordot kúpos üveg kapillárisal érték el, felérték-szélessége kisebb, mint 0,1 μm . [I30]

Az alkalmazásokat illetően különösen nagy jelentősége van a μXRF -nek a művészeti, történelmi és archeológiai vonatkozású műtárgyak (pl. papír, festék, kerámia, üveg és fémtárgyak) vizsgálatában. Nagyon nagyok a követelmények az ilyen objektumok vizsgálatánál: a módszernek roncsolás-mentesnek, gyorsnak, univerzálisnak, sokoldalúnak, és több-elemesnek kell lennie [I27]. Vegyük észre, hogy a konvencionális XRF nem bizonyulnak elég jónak a kvantitatív analízisre, mert a nagy nyalábátmérő meggátolná a műtárgyakon lévő apró részletek egyedi analízisét. A pontos analízis segíthet a tárgyak eredetének származási helyének meghatározásában. A vizsgálati elrendezésre mutat három példát a 9. ábra.

Polikromatikus gerjesztéssel (9.a. ábra) Hamburgban a Hasylab L Beamline-nál boroszilikát kapilláris alkalmazásával 10-50 μm -es nyalábátmérővel dolgoznak és 1000s mérésidőre vonatkoztatva ppm nagyságrendű relatív és femtogram nagyságrendű abszolút detektálási határokat tudnak elérni. Azért csak nagyságrendet említünk, mert a pontos értékek rendszámfüggők.



9. ábra. μ XRF vizsgálatok kísérleti elrendezéseinek sémái [I27]:

- a/ polikromatikus gerjesztés a Hamburg-i szinkrotronnál,
- b/ monokromatikus gerjesztés a Grenoble-i szinkrotronnál és
- c/ röntgensöves gerjesztés Antwerpenben

Monokromatikus gerjesztéssel (9.b. ábra) Grenoble-ban (European Synchrotron Research Facility, ESRF) az ID22 Beamline-nál $3 \times 5 \mu\text{m}^2$ a foltátmérő, és mint említettem itt előny a μ XRF szempontjából, hogy a nyaláb energetikai szempontból a feladathoz "hangolható" Külön öröm volt látni az irodalomban [I31], hogy a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem kutatója Somogyi Andrea is dolgozhatott Grenobleban μ XRF témakörben

az ID18F Beamline-on. Az idézet munka főbb adatai. a nyaláb mérete függőleges irányban 1-5 μm , vízszintes irányban 12-15 μm , attól függően, hogy milyen fókuszáló elemet használnak. A $Z > 25$ rendszámú elemekre 0,1 ppm-nél jobb relatív detektálási határokat mértek az SRM1577-es számú marhamáj standardon. Az abszolút detektálási határokat a SRM1832 számú vékony üvegstandardon mérték, és 1 femtogramnál kisebb értékeket kaptak. (Nyilvánvalóan az abszolút detektálási határok meghatározásához azért szükséges vékony minta, hogy a besugárzó röntgennyalábnak a kiszélesedését elkerüljék és minél kisebb gerjesztési térfogattal számolhassanak).

A monokapillárison és forgó anódos röntgenső alkalmazásán alapuló μXRF -fel az abszolút detektálási határok az 1-10 pg tartományba esnek, a relatív detektálási határok pedig az 10-30 ppm tartományba [I27]. A szinkrotron sugárzáshoz képest sokkal kisebb intenzitások azt eredményezik, hogy a mérésidők nagyon hosszúak, pl. az éjszakán át tartó térképezés inkább szabálynak számít, mint kivételnek.

Polikapilláris lencsét és minifókuszú Mo röntgenső kombinációját is alkalmazzák Antwerpenben [I27]. A lencse erősen gyűjti, de erősen meg is változtatja a gerjesztő sugárzás spektrális eloszlását, ezért a háttér erősen megnő az 5-10 keV-es tartományban. Végül is 1 mm-nél kisebb átmérőjű, nagyon intenzív nyalábbal dolgoznak, üvegben 30-100 ppm, fémeken 100 ppm körüli detektálási határokat érnek el.

Az ókori, középkori üvegektől kezdve, tintát, pénzért, szobrokat és még nagyon sok mindent vizsgálnak μXRF -fel.

Eddig a μXRF -el módszereknek többnyire csak a kedvező tulajdonságait exponáltam a szinkrotronsugárzás kapcsán. Van ennek az éremnek egy másik oldala is. A költségvonzatokat illetően a CERN szinkrotronjának légi felvételével szeretném érzékeltetni. A 27 km körpályájú gyorsító megépítési és fenntartási költségei nem hasonlíthatók össze a laboratóriumi röntgenforrásokkal és ezt tekintetbe kell venni az eredmények összehasonlításánál is. Néhány gyakorlati nehézség a szinkrotronokkal kapcsolatosan: a meglévő berendezéseknél instabilitási problémák jelentkeznek, például a diffrakciós tükrök és a minták felmelegedése miatt. Egyéb problémák: a szinkrotron- sugárzás intenzitása időben nem állandó, a szinkrotronok távoli helyeken vannak elhelyezve és a vizsgálatok időbeli ütemezése is meglehetősen feszes.

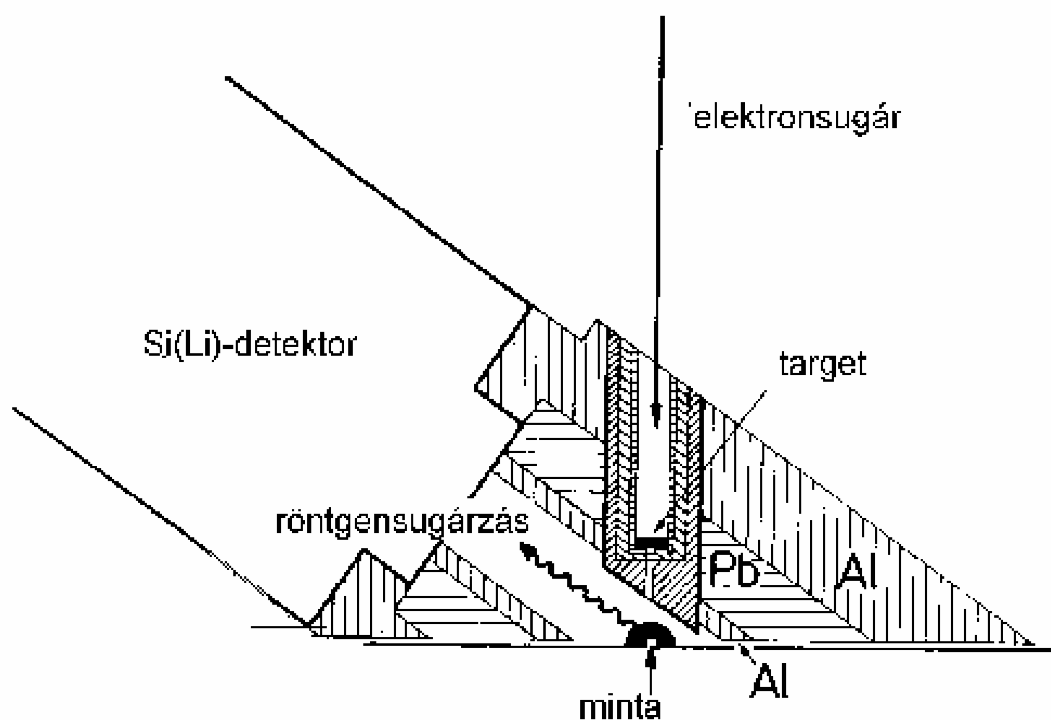


10. ábra CERN Genf közelében

II. 2. A feltét tervezésének konstrukciós elvei

Az 11. ábra mutatja azt a röntgenfluoreszcens feltétet, amelyet az energiadiszipatív röntgenspektrométerünk detektorára terveztünk [B1, A2, A3]. A feltétet Barna Árpáddal együtt szabadalmaztattam [C1].

Kezdetben ORTEC gyártmányú, EEDS-II típusú; később KEVEX gyártmányú, Delta Class típusú spektrométerrel dolgoztunk. Mindkét spektrométer detektorának 7,5 μm vastag berillium ablaka volt, amely a 11-nél kisebb rendszámú elemek analízisét nem tette lehetővé.



11. ábra. A röntgendetektorra szerelt röntgenfluoreszcens feltét vázlata

Az elektronmikroszkóp katódjából jövő elektronsugár a targetnek nevezett vékony, nagy-tisztaságú (többnyire fém-) fóliából röntgensugárzást vált ki, amely a target alatti furaton keresztül az analizálandó mintára jut és azt röntgensugárzás kibocsátására gerjeszti. A röntgensugárzás által történő röntgengerjesztés célja, hogy a fékezési röntgensugárzás képződésének helyét a minta síkjánál magasabbra toljuk el, ahonnan már nem juthat be a detektorba. A háttérsugárzás csökkentése a detektálási határok javításának egyik eszköze. A target cserélhető, és anyagát úgy választjuk meg egy-egy minta analíziséhez, hogy karakterisztikus röntgensugárzása kedvezően gerjessze az analizálandó mintában várhatóan előforduló elemeket vagy azok egy csoportját. A target cserélhetőségével bizonyos előnyökre tehetünk szert a röntgensöves gerjesztéshez képest, mert ahol röntgensövel gerjesztenek, ott többnyire a rendelkezésre álló röntgensövek száma viszonylag kevés. Másrészt, ha szerényebb viszonyok közt is, mint az a szinkrotronban történik, de megvalósítottuk az analízis "hangolhatóságát" az adott feladathoz.

A gyakorlatban négyféle target, úgymint Mo, Ge, Ti és Al elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy a $Z = 11-92$ rendszám tartományba eső valamennyi elemet gerjesszünk, amelyet a röntgenspektrométerünk detektálni képes. (Mint említettem a detektor Be-ablaka nem tette lehetővé a 11-nél kisebb rendszámú elemek detektálását.)

A target vastagsága szabadon választható bizonyos határok között, de megválasztásával szemben elsődleges követelmény, hogy ne engedje át a mikroszkóp elektronágyújából jövő elektronokat a minta felé. A target vastagságának megválaszthatósága azt a lehetőséget adja kezünkbe, hogy a mintát besugárzó karakterisztikus és folytonos röntgensugárzás arányát változtatni tudjuk, és erre az irodalomban nem találtam példát. Az ilyenfajta hangolási lehetőség szintén előnyt jelent a konvencionális röntgensöves gerjesztéssel szemben.

A targetet körülvevő nagytisztaságú (99,999 %) alumínium és ólom feladata az árnyékolás, több tekintetben is. Egyrészt meg kell gátolni, hogy a targetben keletkező röntgensugárzás gerjessze a mintatartót, az objektívlencsét és egyéb mikroszkópalkatrészeket, másrészt azt, hogy a target folytonos sugárzása közvetlenül bejusson a detektorba. Nemcsak a forrás folytonos sugárzásának leárnyékolása fontos, hanem az is, hogy a forrás karakterisztikus röntgensugárzása se jusson közvetlenül a detektorba, mert az annyira leterhelné a röntgenspektrométer jelfeldolgozó kapacitását, hogy nem maradna elég a hasznos jelek feldolgozására. A feltét zártságát tekintve eltér az irodalomban addig közölt minden egyéb megoldástól. [B1, C1, A1]

A tényleges árnyékolást az ólom végzi, az alumínium feladata, hogy egyrészt a target felé tartó elektronsugár ne "lásson ólmot", másrészt hogy meggátolja a target környezetében röntgenfluoreszcens módon gerjedt ólomsugárzásnak a detektorba való jutását. Minthogy az ólomnak számos M és L röntgenvonala van, spektrális szennyezésével jelentősen korlátozná azt a hasznos energiatartományt, amelyen belül nyomelemek azonosítását végezhetjük.

A feltét geometriájának tervezésekor figyelembe kell venni, hogy a sugárzás intenzitása a távolság négyzetével arányosan csökken, ezért a target és minta, valamint a minta és a detektor közötti távolságoknak a lehető legkisebbnek kell lenni ahhoz, hogy kedvező detektálási határokat kapjunk. A szóban forgó elrendezésben a minta 5 mm távolságra helyezkedik el a targettől és 25 mm-re a detektor berillium ablakától.

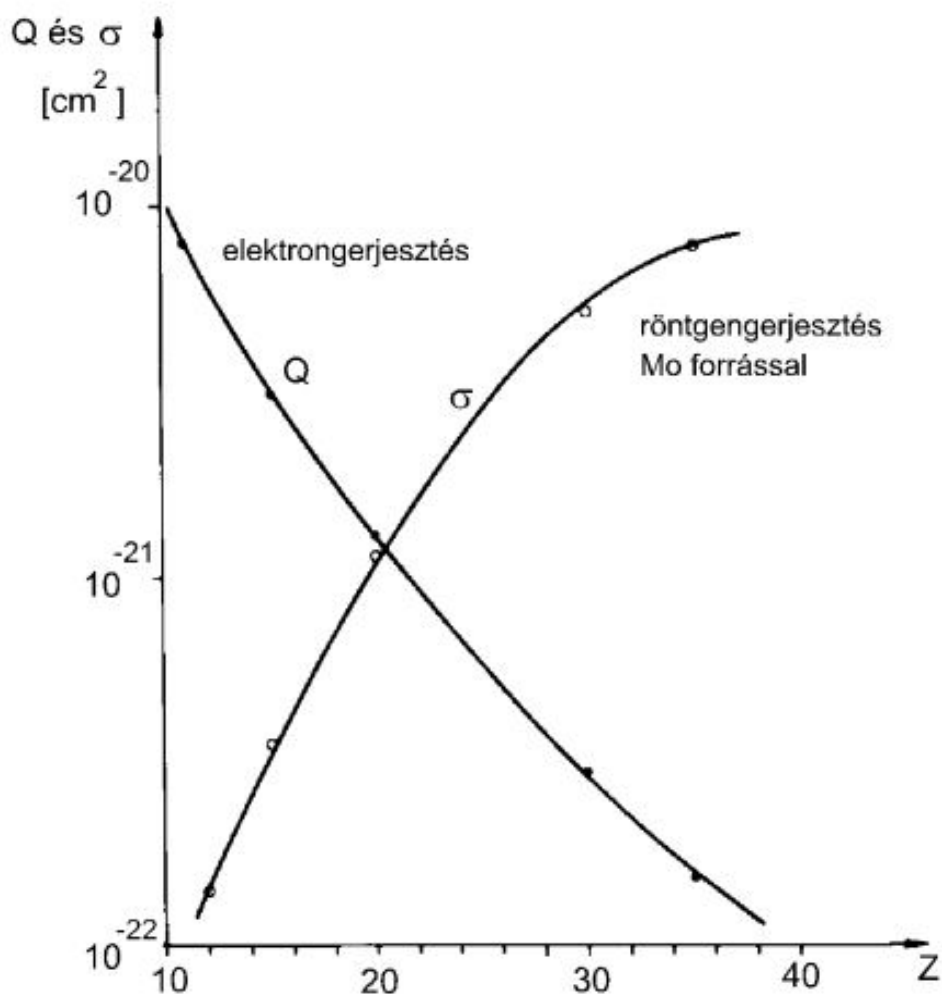
A feltétet úgy rögzítjük a röntgendetektorhoz, hogy közben attól elektromosan elszigeteljük. A feltétről lefolyó elektronáramot (1–25 μ m) árammérővel mérjük és a mutatott értékek alapján optimalizáljuk a mikroszkóp beállítását. Árammérés nélkül a rendszer szabályozhatósága jelentős mértékben csökken.

A mikroamper nagyságrendű besugárzó elektronáramot úgy állítjuk elő, hogy a szokásosnál nagyobb (600–800 μ m méretű) kondenzorblendét használunk és az objektívblendét teljesen kihúzzuk a sugármenetből. Az elektronágyú Wehnelt-hengerének beállításával is elősegíthetjük a nagy elektronáram létrejöttét: a volfrámkatód csúcsát a Wehnelt-henger kilépő nyílásához közelebb toljuk, mint az a mikroszkópos képkészítéskor szokásos.

Az 11. ábrán mutatott elrendezés lényege úgy jellemezhető, hogy az alacsony spektrális háttérrel azáltal biztosítja, hogy a folytonos röntgensugárzás képződési síkját (elektronsugaras mikroanalízishez képest) olyan helyre tolja le, ahová a detektor nem "lát".

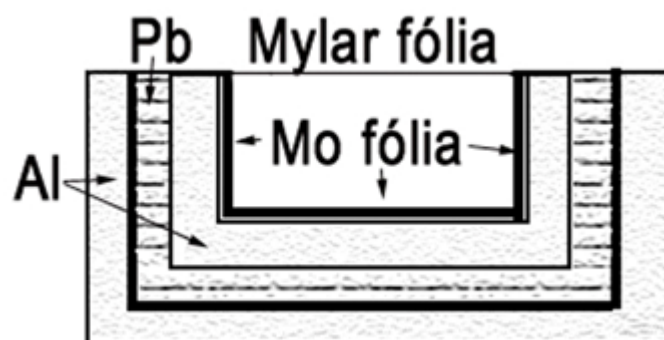
A feltét által biztosított kedvező tulajdonságok, az eddig tárgyalt geometriai viszonyokon kívül, annak is köszönhetők, hogy a röntgensugárzás és az elektronok által kiváltott ionizáció hatáskeresztmetszete ellentétes rendszámfüggést mutat. (12. ábra. Az elektronokra vonatkozó ionizációs hatáskeresztmetszetet a Bethe-formula szerint számoltam [I32], a Mo-sugárzásra vonatkozó ionizációs hatáskeresztmetszeteket pedig [I33]-ból vettem.)

A 12. ábra szerint kb. $Z=20$ -nál nagyobb rendszámú elemeket $MoK\alpha$ sugárzással nagyobb hatásfokkal gerjeszthetünk röntgensugárzás kibocsátására, mint elektronokkal. Ha a 20-nál kisebb rendszám tartományban is kedvezőbb ionizációs hatáskeresztmetszeteket akarunk elérni, (mint elektrongerjesztéssel), akkor azt a molibdénnél kisebb rendszámú target fólia alkalmazásával érhetjük el.



12. ábra A K-héjra vonatkozó ionizációs hatáskeresztmetszetnek rendszámfüggése elektron- és röntgengerjesztés (MoK α) esetén

Normál körülmények között spektráltiszta szénre helyeztem az analizálandó tárgyat, hogy a minta környékéről biztosan ne kerüljön spektrális szennyezés a detektorba. Viszont kisméretű üvegszemcsék vizsgálatához egy speciális lábos alakú mintatartót alakítottam ki, amelyre vékony Mylar fóliát feszítettem ki és az analizálandó üvegszemcséket erre helyeztem. A lábos fala és alja ugyanolyan alumínium és ólom kombináció, mint maga a feltét.



13. ábra. Lábos alakú kis háttérű mintatartó

A lábos alakú mintatartó használatának az volt az értelme, hogy a minta könnyűelem tartalmával arányos Compton-csúcsot mérhessem és ezt a szokásos spektrálszénből álló mintatartó meggátolta volna. Mint ismeretes a Compton-csúcs intenzitása erősen függ a röntgensugárzást szóró közeg rendszámától: alacsony rendszámú elemeknél a Compton-szórás intenzív, nagy rendszámúaknál teljesen eltűnik.

A lábos viszonylag nagy átmérője (2 cm) miatt a vékony fóliával fedett lábos jelentősen kisebb háttérrel ad, mint a szénhordozó, de ezt az előnyét a detektálási határok javításánál nem használtam ki, tekintettel arra, hogy ezek a számadatok a tömb anyaggal dolgozó analitikust félre vezették volna. A Mo target használatakor a lábost a target anyagával megegyező Mo fóliával béleltem, hogy a mintatartót ért sugárzás visszagerjesztéssel erősítse a felülről érkező sugárzás hatását.

Minthogy a detektor konstrukciója megengedi a detektornak a ráerősített feltéttel együtt történő visszahúzását a sugármenetből, így a minta elektronsugaras mikroanalízise is elvégezhető anélkül, hogy a röntgenfluoreszcens feltétet el kellene távolítanunk a mikroszkóp vákuumszisztémájából.

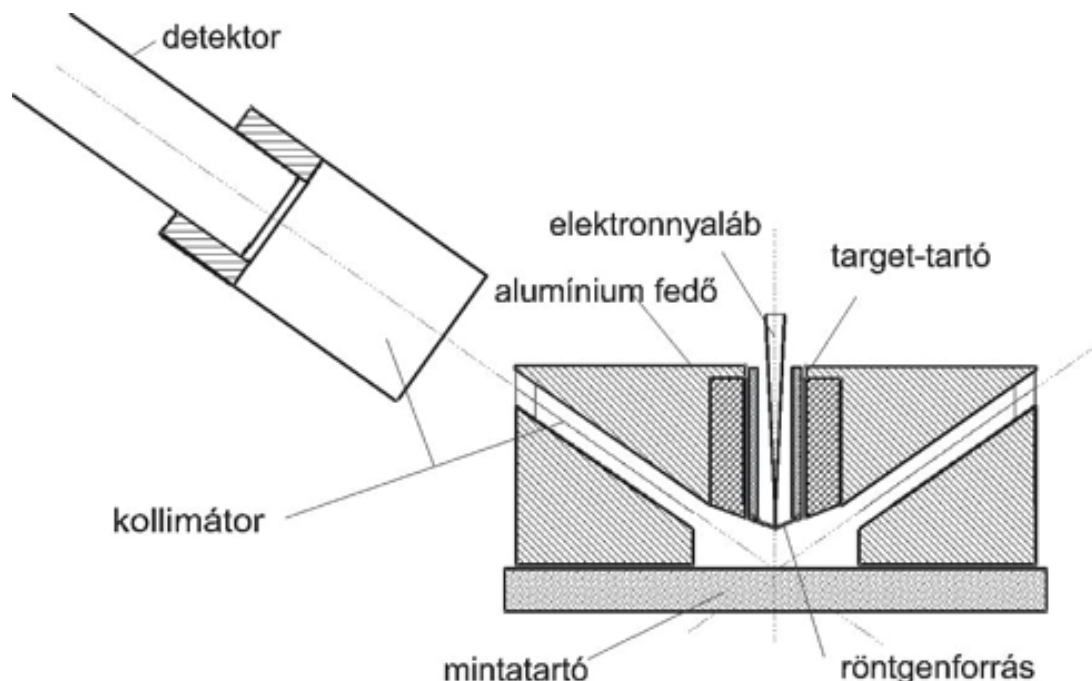
II. 3. A röntgendetektorra szerelt feltét előnyös vonásai

- Két, illetve három nagyságrenddel javulnak a detektálási határok az elektronsugaras mikroanalízishez képest. Azért az elektronsugaras mikroanalízis az elsődleges vonatkoztatási alap, mert a kereskedelmi forgalomban kapható SEM-EDS kombináció csak ezt teszi lehetővé.
- Továbbá kedvezőbb detektálási határokat lehet a feltéttel elérni, mint amelyeket röntgensöves gerjesztéssel (vagy radioaktív sugárforrással) és energiadiszperzív detektálással működő kereskedelmi XRF berendezések nyújtanak (lásd II.1.5.-t). A $Z=15$ rendszám felé közeledve a detektálási határaink kedvezőbbek annál is, mint amit a szinkrotron sugárzással megvalósított μ XRF-ről publikáltak, $Z=11-15$ közötti elemekre pedig nem közölnek adatokat. (Az összehasonlítást illetően lásd a 21. ábrát)
- Az analízis könnyen hangolható az analizálandó elemek rendszámához a target anyagának és vastagságának, továbbá a gyorsítófeszültségnek megfelelő megválasztásával. Szélessávú és kvázi-monokromatikus gerjesztés egyaránt megvalósítható az alkalmazott target vastagságától függően.
- Elektromosan szigetelő minták összetételi analízise végezhető el a SEM-ben anélkül, hogy a minta felületét elektromosan vezető réteggel be kellene vonnunk.
- Biológiai minták (haj, bőr stb.) analizálhatók a SEM-ben anélkül, hogy elégnének, mert a minták hőterhelése sokkal kisebb, mint az elektronsugaras mikroanalízis esetén.
- A SEM-ben végezhető röntgenfluoreszcens analízis laterális felbontóképességet ad (lásd II.1.7.), ellentétben a konvencionális röntgenfluoreszcens analizátorokkal, amelyekben kb. 4 cm átmérőjű röntgennyalábbal történik a minták besugárzása.
- A pásztázó elektronmikroszkóp azon üzemmódjai, amelyek érzékenyek a minta kémiai összetételére, pl. a visszaszórt elektronokkal történő leképezés, hasznosíthatók azon terek kiválasztására, amelyen azután a röntgenfluoreszcens analízist végzünk. Hasonló szerepet tölthet be az elektronsugaras mikroanalízis is az analizálandó terek kiválasztásában.
- A feltét nemcsak, hogy nem zavarja az elektronmikroszkóp és röntgenspektrométer rutinszerűen használt üzemmódjait, de visszahúzott helyzetében kollimátorként működik. Így elektronsugaras mikroanalíziskor meggátolja a sárgaréz mintatartó asztalból származó réz- és cinkcsúcsokat, amelyek egyébként, mint spektrális szennyezések megjelenjenek a spektrumban. A feltét készítése előtti időkben a spektrális szennyezéseket csak úgy tudtuk kiküszöbölni, hogy kollimátort toltunk be az elektronmikroszkópba, amely a

- Különösen előnyös annak lehetősége, hogy az elektronsugaras mikroanalízist és röntgenfluoreszcens analízist ugyanabban a berendezésben végezhjük el.

II. 4. A mintatartó asztalra tervezett röntgenfluoreszcens feltét

A röntgendetektorra erősíthető feltét jól alkalmazható a JEOL JSM35 típusú pásztázó elektronmikroszkópban, ahol az analizálandó minta felszínének az objektív lencsétől 39 mm távolságban (ún. munkatávolságban) kell lennie ahhoz, hogy a röntgendetektor optimálisan lássa a mintát. A szóban forgó megoldás nem alkalmazható viszont olyan berendezésekben, ahol az analízis munkatávolsága 10 mm, mert ilyenkor a detektor olyan közel van az objektív-lencséhez, hogy ott már nincs hely egy röntgenfluoreszcens feltét számára. Ilyen kis munkatávolságú berendezés pl. a Cameca cég CAMEBAX elektronsugaras mikroanalizátora vagy a Philips cég XL20, XL30, XL40 típusú pásztázó elektronmikroszkópjai. A14. ábra a mintatartó asztalra tervezett feltétet [A5, A6, B2, B3,C2] mutatja:



14. ábra. A SEM mintatartó asztalára tervezett röntgenfluoreszcens feltét vázlatja

A 14. ábrán röntgendetektor végére erősített darab funkciója, hogy a feltétből kijövő sugárzást kollimálja, és a detektort a feltéttel összekösse, közel zárt rendszert alakítva.

A feltét rendelkezik mindazokkal az előnyös tulajdonságokkal, amelyeket a detektorra erősített feltétről leírtunk, kivéve azt, hogy az elektronmikroszkóp képalkotási üzemmódjait felhasználhatjuk a röntgenfluoreszcens analízishez szükséges terep kiválasztására. Ugyanis ez a típusú feltét állandóan eltakarja az analizálandó mintát az elektronok elől, és rövid időre sem húzható vissza a minta fölé. A problémát úgy kerülhetjük meg, hogy a mintát, a pásztázó elektronmikroszkópba való betétel előtt, fénymikroszkóp alatt helyezzük be a kívánt pozícióba.

Amennyiben az elektronmikroszkóp zsillippel rendelkezik a minta betételére, akkor ennél a típusú feltétnél a röntgenforrások váltása anélkül megtörténhet, hogy az elektronmikroszkóp vákuumrendszerét be kellene levegőznünk.

Barna Árpáddal és Szigethy Dezsővel együtt szabadalmi igényt jelentettem be erre a feltételre, amelyet már közzétettek [C2].

II. 5. A röntgenfluoreszcens analízis detektálási határának rendszám-függése

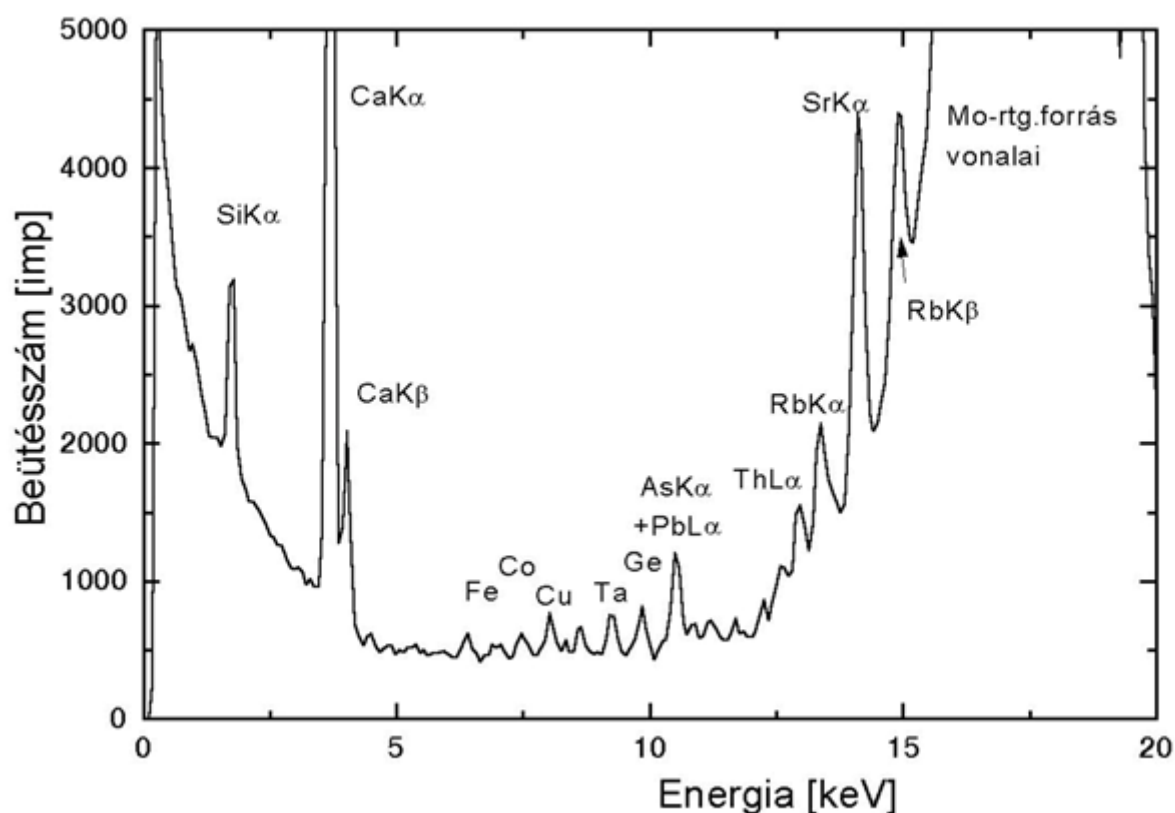
A röntgenfluoreszcencia létrejöttének energetikai feltétele az, hogy a gerjesztő röntgen fotonok energiája nagyobb legyen, mint a gerjesztendő elem abszorpciós élének energiája. Ezért, ha egy A elem $K\alpha$ -sugárzását kívánjuk gerjeszteni egy B elem $K\alpha$ -vonalával, akkor a B elem rendszámának legalább kettővel nagyobboknak kell lenni az A elem rendszámánál kivéve, ha $Z_A \leq 21$. Ez utóbbi esetben már a $\Delta Z=1$ rendszámkülönbség is elegendő.

Az analízis érzékenységét a vele fordított arányban álló detektálási határok segítségével jellemezzük. Egy röntgensugár (P) akkor szignifikáns, ha nettó intenzitása nagyobb, mint a háttérsugárzás átlagának (\bar{B}) háromszorosa:

$$P - B > 3\bar{B} = 3\sqrt{B} \quad (1)$$

A 3-as szorzó miatt az állítás 99,7%-os valószínűséggel igaz.

Tekintettel arra, hogy a különböző elemek ionizációs hatáskeresztmetszete egy adott gerjesztő röntgensugárzásra vonatkozóan különböző (12. ábra), így a detektálási határok is rendszámfüggést mutatnak. A gerjesztő röntgenvonal energiája alatti néhány keV-os tartományban kedvező detektálási határokat kapunk, de ezek értéke a forrás energiájától távolodva egyre romlik. Ha a forrástól energetikailag távolabb fekvő tartományokban is kedvező detektálási határokat akarunk elérni, akkor röntgenforrást kell váltanunk.

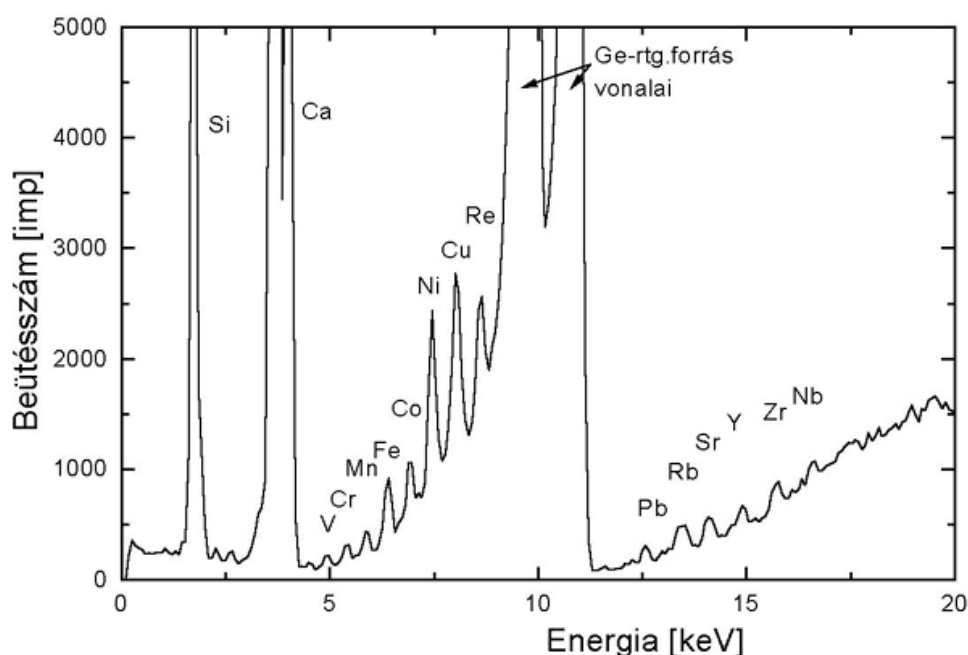


15. ábra. NBS612 üvegstandardon Mo-gerjesztéssel felvett röntgenfluoreszcens spektrum

Az alábbiakban egy nyomelemeket tartalmazó NBS612 számú üvegstandard (National Bureau of Standards) segítségével mutatjuk meg a röntgenfluoreszcens feltétjeinkkel elérhető detektálási határokat és rendszámfüggésüket [B4, B5, B6, B7, A7].

A 15. ábra az NBS612-es üvegstandardon (National Bureau of Standards) Mo-gerjesztéssel felvett XRF spektrumot mutat. A kísérleti paraméterek: röntgendetektorra erősített feltét, 100 μm vastag Mo röntgenforrás, 39 kV gyorsítófeszültség, mérésidő 400 s (élőidő). A 78,4 ppm Sr-ból vagy a 31,4 ppm Rb-ből viszonylag nagy méretű csúcsok jelentkezők

A 16. ábrán, ugyanazon mintán Ge-gerjesztéssel felvett spektrumot mutatunk. A kísérleti körülmények: röntgendetektorra erősített feltét, 70 μm vastag Ge röntgenforrás, 25 kV gyorsítófeszültség, mérésidő 400 s (élőidő). Az 5–10 keV közé eső csúcsok lényegesen nagyobbak, mint a Mo-gerjesztés esetén.



16. ábra. NBS612 üvegstandardon Ge-gerjesztéssel felvett röntgenfluoreszcens spektrum

A detektálási határokat (c_{\min}) a következő formula segítségével számoltam:

$$c_{\min} = \frac{2,33\sqrt{B}}{P - B} c_o \quad (2)$$

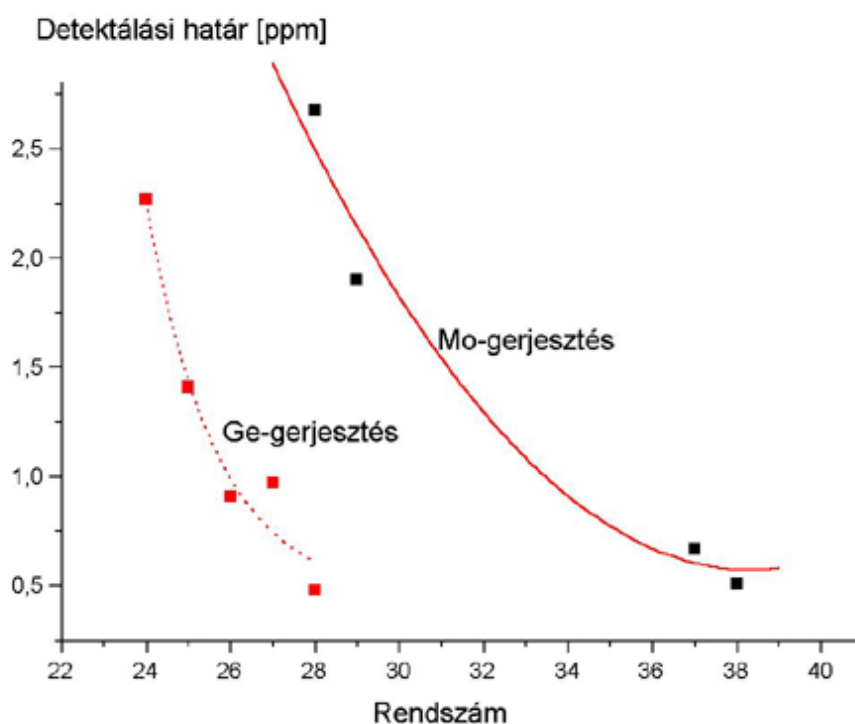
ahol P és B a röntgensúcs, illetve a háttérsugárzás intenzitása,
 c_o a mért elem koncentrációja a standardban.

Az 1. és 2. táblázatban az NBS612 üvegstandardban lévő nyomelemek koncentrációit és a (2) egyenlet segítségével számolt detektálási határokat adjuk meg, Mo és GaAs röntgenforrás esetére. A detektálási határok 1000 s mérésidőre vonatkoznak. (Korábbi méréseinkben Ge-target helyett GaAs-targetet használtunk, amely azonban érzékenyebb az elektronnyaláb okozta hőhatásra, mint a Ge, ezért a Ge használatára tértünk át.) Érdekes összehasonlítani, hogy milyen sokat javult a Cu, Ni, és Co detektálási határa, amikor a Mo-sugárforrást GaAs-re cseréltük át.

1. táblázat. Detektálási határok
NBS612 üvegstandardon mérve,
Mo-sugárforrás

Röntgenvonal	c_o [ppm]	c_{min} [ppm]	Röntgenvonal	c_o [ppm]	c_{min} [ppm]
Rb $K\beta$	31,4	1,0	Cu $K\alpha$	37,7	0,9
Sr $K\alpha$	78,4	1,3	Ni $K\alpha$	38,8	1,0
Pb $L\alpha$	38,5	1,0	Co $K\alpha$	35,5	1,5
Cu $K\alpha$	37,7	2,2	Fe $K\alpha$	51,0	1,4
Ni $K\alpha$	38,8	4,2	Mn $K\alpha$	39,6	2,2
Co $K\alpha$	35,5	6,8	Cr $K\alpha$	37,8	3,1
Fe $K\alpha$	51,0	3,3	Ti $K\alpha$	50,1	12,3

2. táblázat. Detektálási határok
NBS612 üvegstandardon mérve,
GaAs-sugárforrás

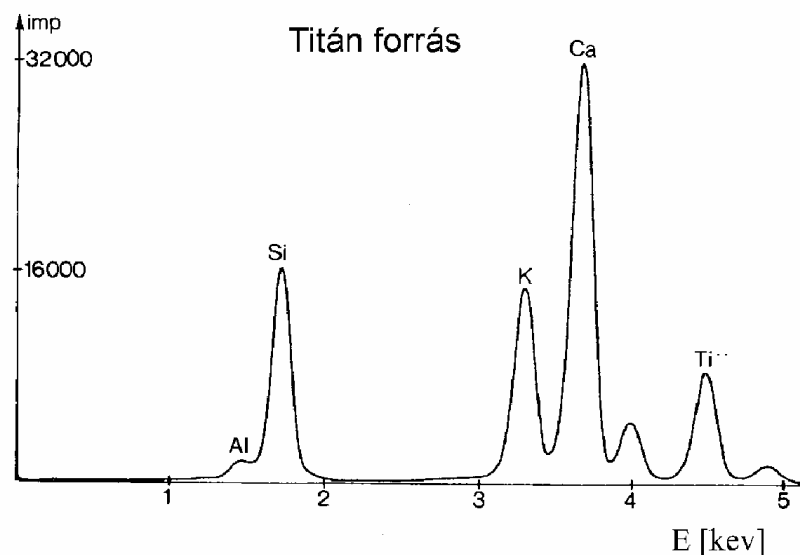


17. ábra. A detektálási határok rendszámfüggése Mo- és Ge-röntgenforrás esetén

A mintatartó asztalra tervezett röntgenfluoreszcens feltétellel valamivel jobb detektálási határokat értünk el azáltal, hogy a target és minta, továbbá a minta és detektor közötti távolságokat kisebbre sikerült vennünk. Ezzel a feltétellel mért detektálási határok rendszámfüggését mutatja a 17. ábra.

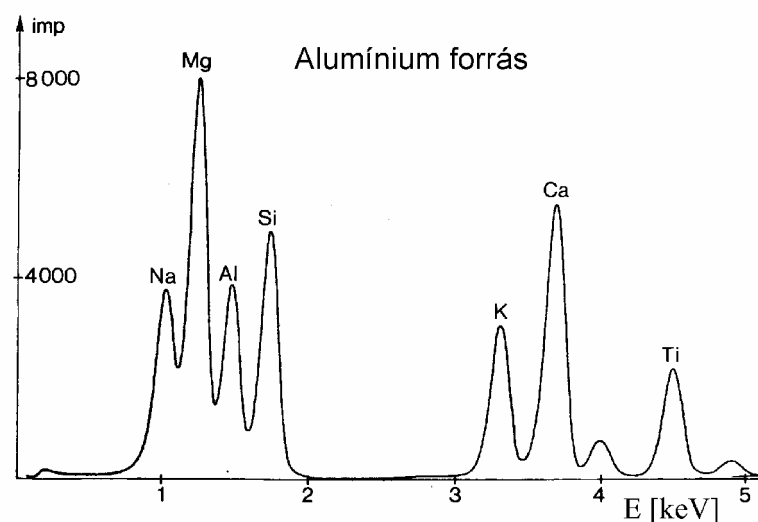
A detektálási határok kisebb energiájú tartományban való meghatározására szintén az NBS-ből származó K1727 számú standardot használtuk.

A 18. ábra K1727 üvegstandardon Ti-gerjesztéssel 15 kV-os gyorsítófeszültségen felvett spektrumot ábrázol. A Ti-target vastagsága 4 μm .



18. ábra. A K1727 üvegstandard XRF spektruma titángerjesztéssel

A 19. ábra K1727 üvegstandardon Al-gerjesztéssel 12 kV-os gyorsítófeszültségen felvett spektrumot mutat. Az Al-target vastagsága 7 μm .



19. ábra. A K1727 üvegstandard XRF spektruma alumíniumgerjesztéssel

A 3. és 4. táblázat a K1727-es üvegstandardban lévő Ca-, K-, Mg- és Na-koncentrációkat mutatja, továbbá a 18. és 19. ábrán látható spektrumokból meghatározott detektálási határokat.

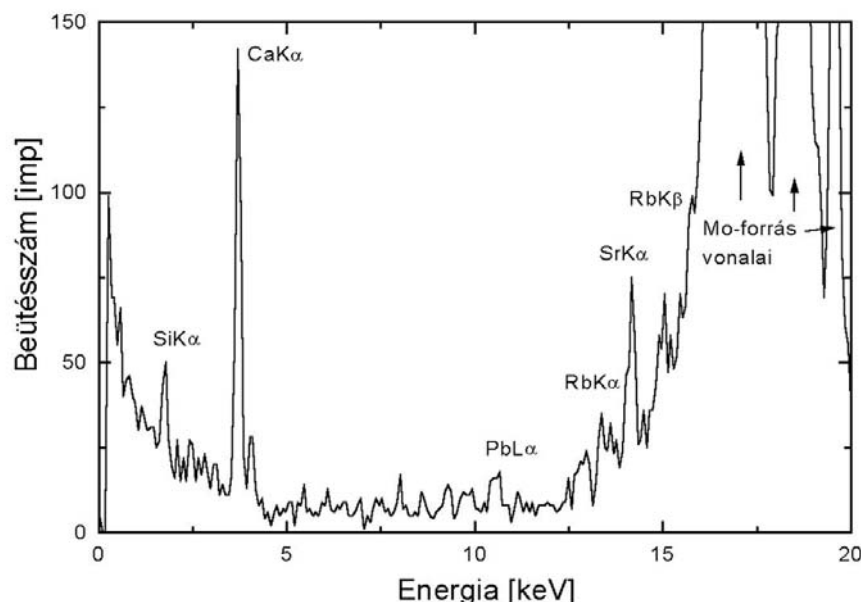
A kísérleti paramétereket, a target vastagságát és a gyorsítófeszültségeket úgy állítottuk be, hogy a forrás röntgenvonalához közeli energiatartományban optimális detektálási határokat nyerjünk.

3. táblázat. Detektálási határok
K1727 üvegstandardon mérve
Ti-sugárforrással

4. táblázat. Detektálási határok
K1727 üvegstandardon mérve
Al-sugárforrással

Röntgenvonal	c_o [%]	c_{min} [ppm]	Röntgenvonal	c_o [%]	c_{min} [ppm]
Ca $K\alpha$	3,57	11,4	Mg $K\alpha$	3,00	14,0
K $K\alpha$	2,49	17,7	Na $K\alpha$	2,96	29,0

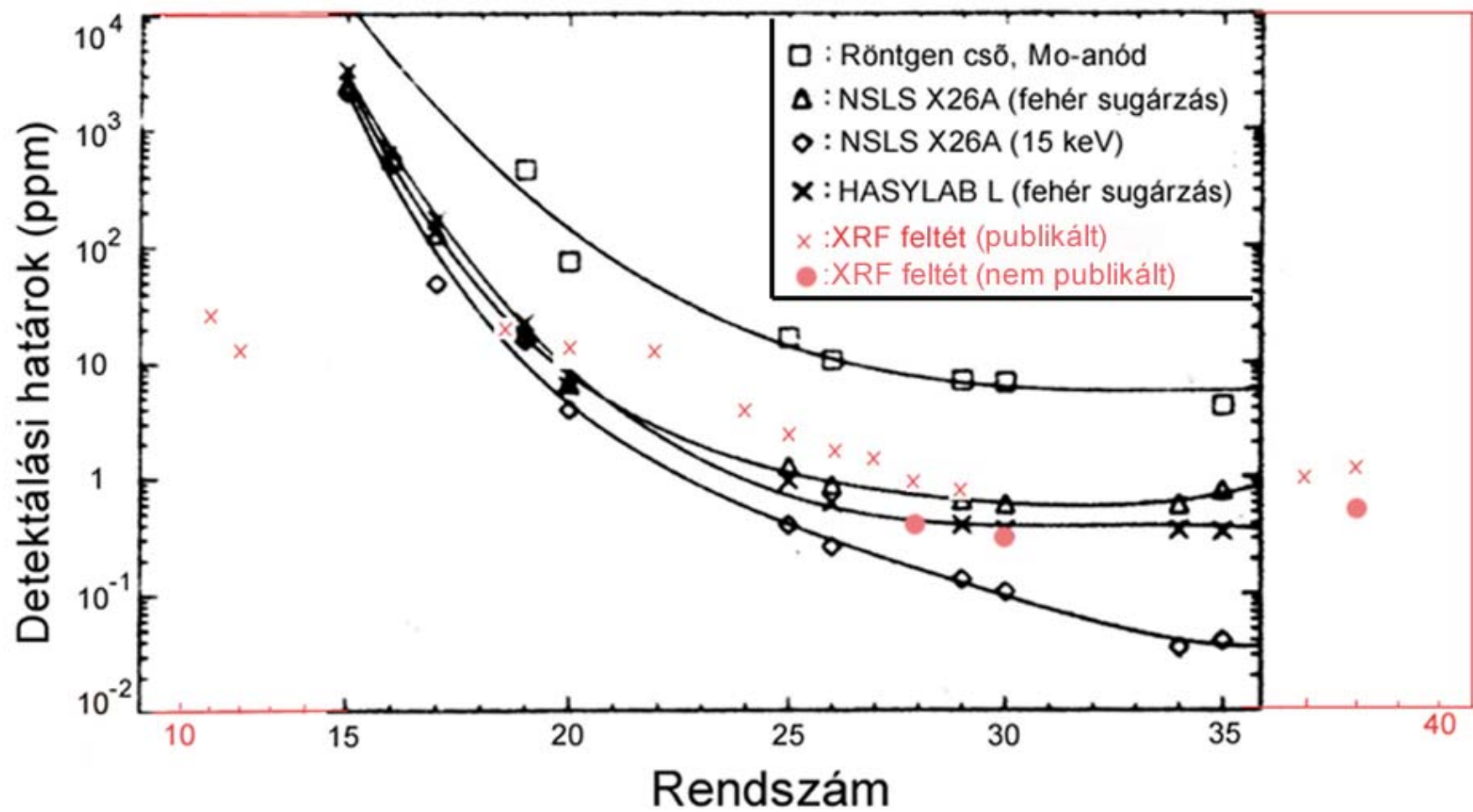
Bár a detektálási határ számításánál figyelembe vett 1000 s-os mérésidő soknak tűnhet, szeretnénk egy rövid ideig felvett spektrumon szemléltetni, hogy az analízis nagy érzékenysége már igen rövid mérésidő alatt is észlelhető. A 20. ábrán ismét az NBS612-es üvegstandardon Mo forrással gerjesztett spektrumot mutatjuk 5 s mérésidő után. A mintában lévő 78,4 ppm mennyiségű stroncium már 5 s után szignifikáns csúcsot adott.



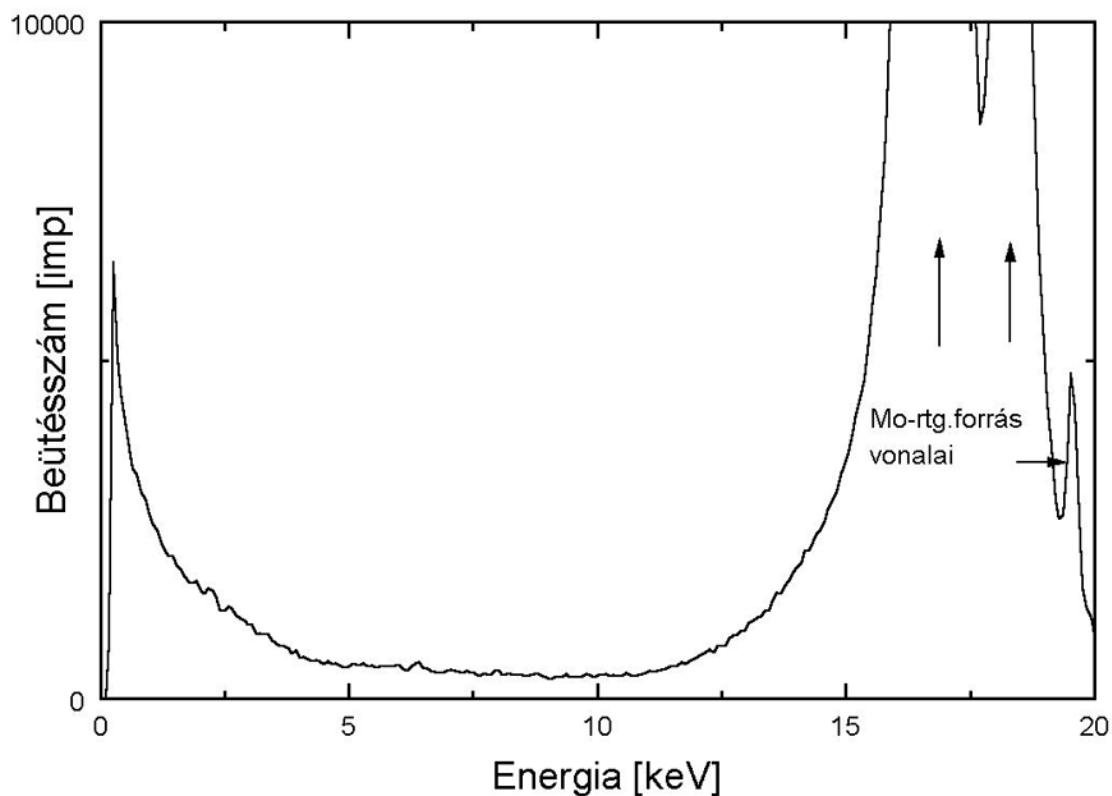
20. ábra. Röntgenfluoreszcens spektrum NBS612 üvegstandardon 5 s mérésidő után (100 μm vastag Mo röntgenforrás, 39 kV gyorsítófeszültség)

Rendelkezésre állt a detektálási határ javítására még egy lehetőség, amellyel a röntgenspektrométer elektronikájának jelfeldolgozó képességét lehet javítani ([I34]). Mint ismeretes, az EDS elektronikája ún. kiterjeszhető holtidővel rendelkezik, ami alatt azt értik, hogy a holtidő alatt beérkezett impulzusokat a spektrométer nem dolgozza fel, ennek ellenére ezek az impulzusok tovább növelik a holtidőt. A pásztázó elektronmikroszkóp nyalábjának megszakításával el lehet érni, hogy a kiterjeszhető holtidő nem kiterjeszhetővé váljon, és ilyenkor a spektrométer háromszor több impulzust tud feldolgozni, anélkül, hogy a szokásos műtermékek, mint a röntgenscúcs pozíciójának eltolódása, a csúcsok kiszélesedése és összegcsúcsok fellépnének. Ehhez csak annyit kell tenni, hogy a röntgenspektrométer elektronikájának a "foglalt" jelét elektronnyaláb-megszakítás vezérlésére használjuk fel. Amikor a spektrométer foglalt, akkor, az elektronnyalábot megszakítjuk és nem sugározzuk be a mintát vagy esetünkben a targetet. Amint a holt-idő véget ér, az elektronnyaláb ismét működésbe lép. A jelfeldolgozás sebességének hármas faktossal való megnövelése $\sqrt{3}$ -szoros javulást eredményezett volna a detektálási határoknál, de nem éltem ezzel a lehetőséggel, mert a detektálási határoknak mások eredményeivel történő összehasonlítását irreálissá tette volna.

A 21. ábrán összehasonlítom a pásztázó elektronmikroszkópban röntgenfluoreszcens feltétellel elért detektálási határokat (saját mérés piros x-szel jelölve), a Mo anódú röntgensővel, és két szinkrotron forrással (NSLS, National Synchrotron Light Source (Upton, N.Y. USA, Hasylab, Hamburg, Németország) kapott eredményekkel [I35]. Az ábra szerint a pásztázó elektronmikroszkópban transzmissziós XRF feltétellel jobb detektálási határokat lehet elérni, mint Mo anódú röntgensővel és a könnyű elemek tartományában még a szinkrotronokat is meg lehet előzni.



A detektálási határok meghatározása kapcsán jegyzem meg, hogy nagy erőfeszítéseket tettem, hogy a mérési elrendezésünk mentes legyen spektrális szennyezésektől. A vas kivételével más szennyező elem csúcsa nem jelent meg a "vakspektrumon", amelyet spektráltiszta szénen vettem fel (22. ábra).



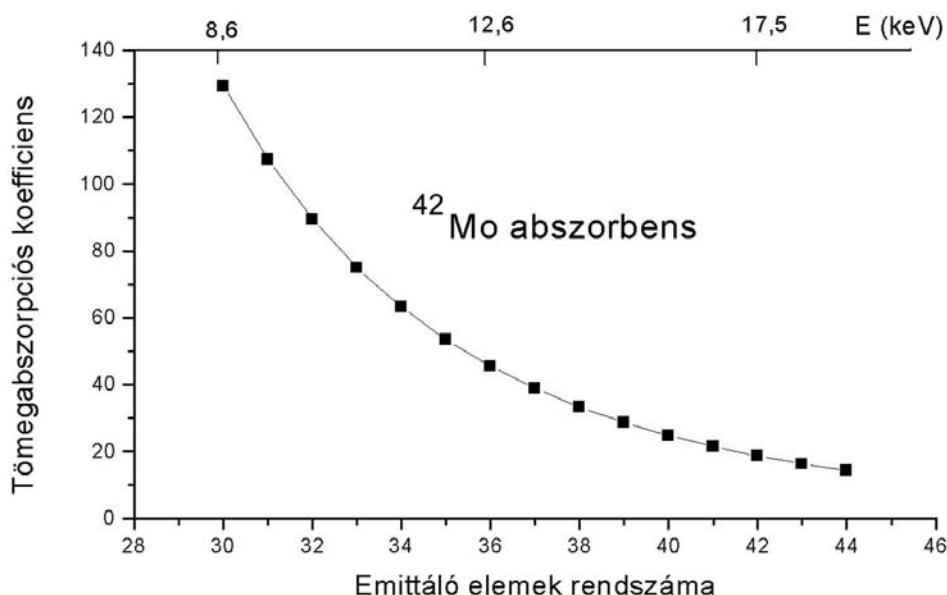
22. ábra. Spektráltiszta szén XRF spektruma (Mo-gerjesztés, 39 kV)

A gerjesztési hatáskeresztmetszetnek a 12. ábrán mutatott energiafüggése miatt az 1. és 2. táblázatban a detektálási határoknak Ni, Co és Fe sorrendben egyre nagyobb értéket kellene adni, de a vas nem követi ezt a törvényszerűséget. Mo forrás esetén erősebben, a GaAs forrás esetén kevésbé, de "kilóg a sorból". Nagy valószínűséggel a Mo fóliából származik a vas-csúcs, mert ha a nem kívánatos vas jel a Si(Li) detektor külső fémburkolatából származna, akkor a GaAs forrás esetén erősebben kellene jelentkeznie, a kedvezőbb gerjesztési viszonyok miatt.

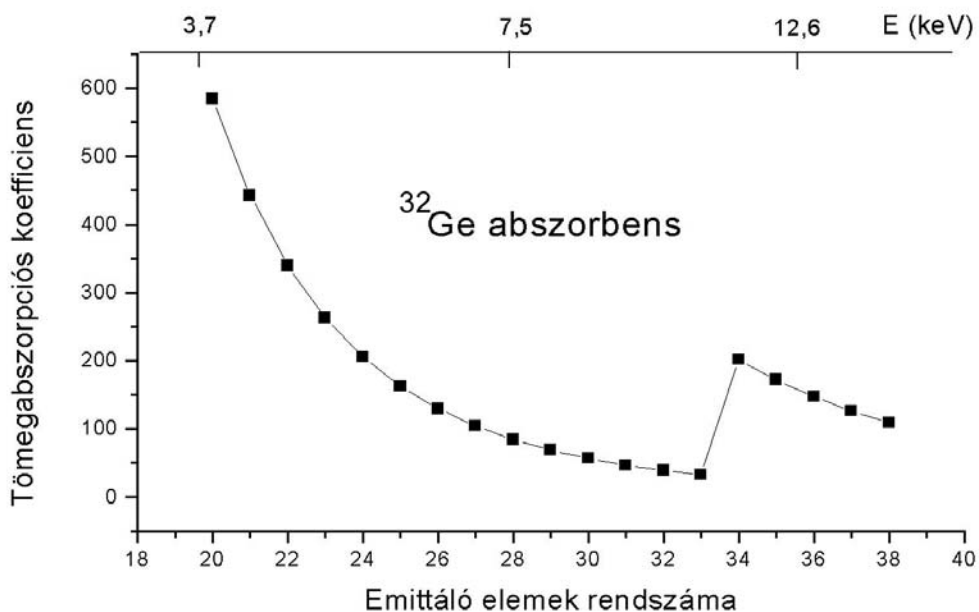
II. 6. Szélessávú és kvázi-monokromatikus gerjesztés

A röntgenforrásaink spektrumában a karakterisztikus és folytonos röntgensugárzás együtt jelenik meg. A röntgenforrásként szolgáló target fólia vastagságának csökkentésével elérhetjük, hogy a folytonos komponens részaránya megnöjjön, és úgynevezett szélessávú gerjesztést jöjjön létre. Például a már az előbbieken említett 100 μm -es molibdén fólia helyett 10 μm -es vastagságút használva szélessávú gerjesztést kapunk. Ekkor az elemek szélesebb tartományát vagyunk képesek gerjeszteni, mint a kvázi-monokromatikus esetben (100 μm vastag Mo- forrás), viszont közvetlenül a $\text{MoK}\alpha$ -vonal alatti energiatartományban rosszabb detektálási határokat kapunk. Az adott számpéldánál maradva, a 10 μm vastag Mo

forrás esetén a Mo röntgenvonala alatti energiatartományba eső elemek (pl. Sr, Rb stb.) detektálási határai kb. 3-as faktorral rosszabbak, mint a kvázi-monokromatikus esetben. A target vastagságának ebben a jelenségben betöltött szerepe arra vezethető vissza, hogy az anyagok a saját $K\alpha$ röntgensugárzásukra átlátszóbbak, mint más energiatartományú sugárzásra (a $K\alpha$ sugárzásra a target önabszorpciókoefficiense kicsi a többi tömegabszorpciókoefficienshez viszonyítva, 23 és 24. ábra)



23. ábra. A Mo tömegabszorpciókoefficiensek függése az emittáló elemek rendszámának függvényében



24. ábra. A Ge tömegabszorpciókoefficiensek függése az emittáló elemek rendszámának függvényében

A 23 és 24.. ábra szerint egy vékony fólia olyan szűrőként viselkedik, amely a forrástól energetikailag eltávolodva a kisebb energiájú tartományban erősebben szűr, mint a forrás energiájánál.

Az alábbiakban azt fogom bizonyítani, hogy a target fólia vastagságának növelésével a monokromatikusság irányába toljuk el a viszonyokat.

Tételezzük fel, hogy egy $I(E)$ intenzitás-eloszlású röntgenforrással világítunk meg előbb egy D_1 vastagságú, majd másodjára egy vastagabb D_2 vastagságú Mo fóliát. A 23. ábra szerint a molibdén átlátszóbb a saját karakterisztikus sugárzására, mint pl. a $CuK\alpha$ helyén mérhető háttérsugárzásra. A levezetésben azt kívánom bizonyítani, hogy a szóban forgó arány növelhető a molibdén fólia vastagságának növelésével.

$$I_{D1}(Mo) = I(E) \exp(-\rho_{Mo} D_1 \mu(Mo)) \quad (3)$$

ahol $I_{D1}(Mo)$ - a Mo fólián a $MoK\alpha$ energiájánál átmenő röntgensugárzás intenzitása

ρ_{Mo} - a Mo fólia sűrűsége,

$\mu(Mo)$ a Mo fóliának a $MoK\alpha$ sugárzásra vonatkozó tömegabszorpciós koefficiense.

A D_2 vastagságú fóliára (3)-hoz hasonló egyenlet írható fel.

A D_1 vastagságú Mo fólián a $CuK\alpha$ energiánál átmenő háttérsugárzásra:

$$I_{D1}(Cu) = I(E) \exp(-\rho_{Mo} D_1 \mu(Cu)) \quad (4)$$

ahol $\mu(Cu)$ - a Mo fóliának a $CuK\alpha$ sugárzásra vonatkozó tömegabszorpciós koefficiense

A két különböző vastagságú ($D_2 > D_1$) fólia esetén a következő intenzitásarányokat kapjuk a $MoK\alpha$ -nak megfelelő energiánál:

$$\frac{I_{D1}(Mo)}{I_{D2}(Mo)} = \exp(\rho_{Mo} \mu(Mo) (D_2 - D_1)) \quad (5)$$

illetve a $CuK\alpha$ -nak megfelelő energiánál

$$\frac{I_{D1}(Cu)}{I_{D2}(Cu)} = \exp(\rho_{Mo} \mu(Cu) (D_2 - D_1)) \quad (6)$$

A fólia vastagságának a megnövelésekor, azaz a D_1 -ről a D_2 -re váltáskor akkor haladunk a monokromatizálódás irányába, ha az (6) egyenletben kifejezett hányados nagyobb, mint az (5) egyenletben lévő. A $MoK\alpha$ helyén a monokromatizálódás mértéke (MM) fordítva arányos (5) ben foglalt hányadossal, és egyenesen arányos a (6)-ban foglalt hányadossal:

$$MM \propto \frac{\frac{I_{D1}(Cu)}{I_{D2}(Cu)}}{\frac{I_{D1}(Mo)}{I_{D2}(Mo)}} = \exp[\rho_{Mo} (D_2 - D_1) (\mu(Cu) - \mu(Mo))] \quad (7)$$

Mint hogy a $D_2 > D_1$ és $\mu(Cu) > \mu(Mo)$, ezért az exponens 1-nél nagyobb.

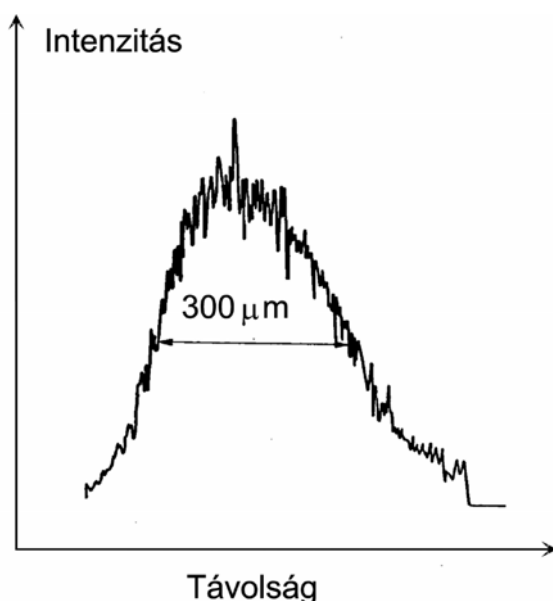
A (7) egyenlet szerint a Mo target vastagságának növelésével az emeletes tört értéke nő, a Mo sugárzás monokromatizálása irányába hatunk.

A vastagabb fólia alkalmazásakor bekövetkező röntgenintenzitás-csökkenést a gyakorlatban a gyorsítófeszültség növelésével lehet kompenzálni.

A detektálási határok optimalizálásakor igyekeztünk kvázi-monokromatikus sugárzást elérni. A detektálási határ kiszámításához használt (2) egyenlet miatt arra törekedtünk, hogy a nettó csúcsintenzitás (P-B) és a csúcs/háttér (P/B) szorzata maximális legyen. Teljesen ismeretlen minták röntgenfluoreszcens analízisekor viszont célszerű először szélessávú gerjesztést alkalmazni, hogy minél több elemet megtaláljunk. A kvázi-monokromatikus hangolást csak ezután végezzük el.

II. 7. A röntgenfluoreszcens analízis laterális felbontása

A detektorra erősített röntgenfluoreszcens feltétellel kísérletet tettem a laterális felbontóképesség javítására [A8]. A target alatt található furat mérete határozza meg, hogy mekkora laterális felbontás érhető el a feltétellel. Normál körülmények között a szóban forgó furat mérete 0,3 mm, és az ilyenkor mérhető laterális felbontás kb. 600–800 μm . Viszont 0,1 mm-es furattal sikerült 300 μm -es laterális felbontást elérni. Az ilyen felbontású eljárást mikroröntgenfluoreszcens analízis néven említi az irodalom. A laterális felbontást úgy határoztam meg, hogy egy 30 μm -es átmérőjű nikkel huzalt tettem a mintatartó asztalra, majd az asztalt a huzal irányára merőlegesen elmozgattam és közben mértem a $\text{NiK}\alpha$ sugárzás hely szerinti változását. Az intenzitás-eloszlási görbe félérték-szélességére 300 μm adódott (25. ábra).



25. ábra. A röntgenfluoreszcens analízis laterális felbontóképességéhez.

A laterális felbontóképesség további javítása abba a technikai nehézségbe ütközött, hogy nem álltak rendelkezésre olyan eszközök, amelyek segítségével 10–50 μm furatot lehetett volna készíteni néhány milliméter furathosszal. Becsléseim szerint a JSM35 pásztázó elektronmikroszkóp képes olyan nagy röntgenintenzitásokat előállítani, amelyekből 100 μm -re való kollimálás után is elfogadható intenzitás marad. A nagyfeloldású analízist bauxitmintákon hasznosítottam (lásd II. 8. 2.-t).

II. 8. A pásztázó elektronmikroszkópban végrehajtható röntgenfluoreszcens analízis alkalmazásai

II. 8. 1. Bűnügyi technikai alkalmazások

1982 és 1985 között röntgenfluoreszcens módszertani fejlesztést végeztem a Belügy-minisztérium Országos Rendőr Főkapitánysága részére üvegszemcsék azonosítása témakörben [B8, A9].

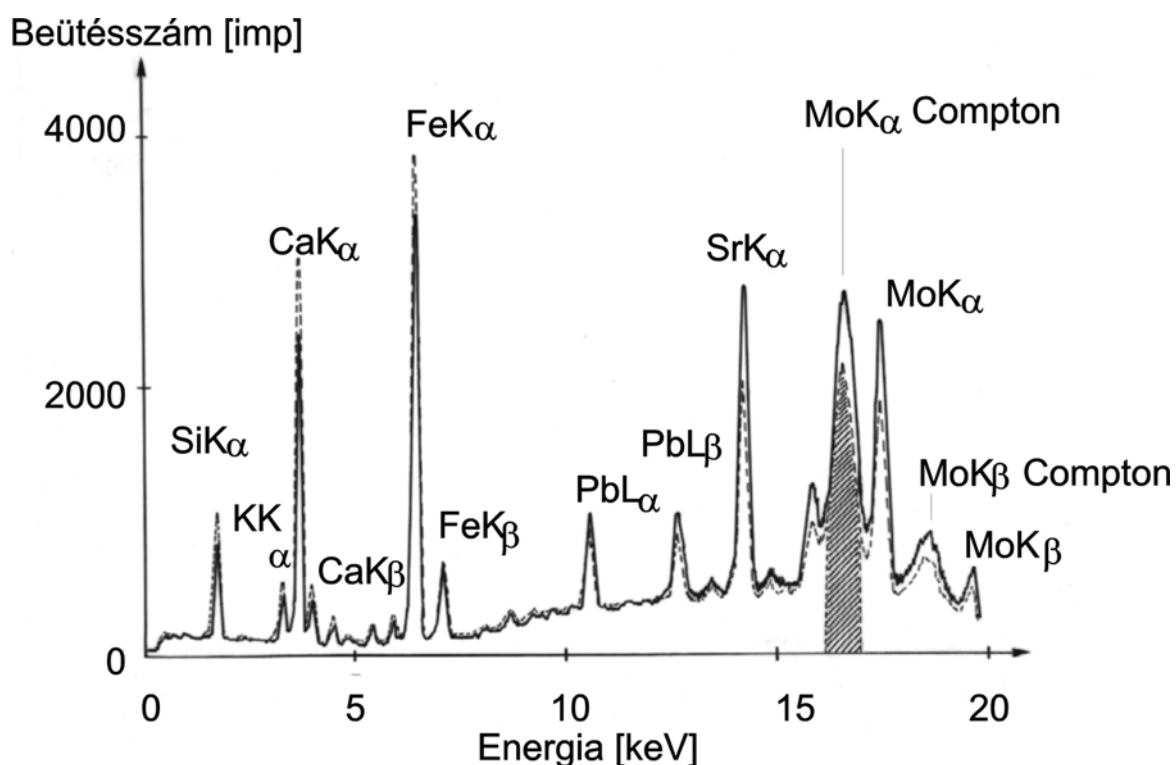
Az üvegszemcsék azonosításának nagy jelentősége van a bűnügyi vizsgálatokban nemcsak betöréses esetben, hanem cserbenhagyásos gázolásokkor is.

A módszertani fejlesztéshez a szükséges minták (ablaküveg, gépkocsi szélvédő, gépkocsi fényszóró-üveg, sörös üveg stb.) nem bűnesetekből származtak, hanem magam gyűjtöttem.

"Éles", azaz bűnesetből származó mintát vizsgáltam a Szépművészeti Múzeumba 1983-ban történt betörés és képrablás kapcsán. Később a rendőrség röntgenfluoreszcens feltétet megvásárolta és jelenleg is használja nyomelem analízisre.

Az üvegek vizsgálata meglepő eredményeket hozott. Ahogy a gyanúsított sem vallja be gyakran az igazat a vizsgálat során, úgy a kisméretű üvegszilánkok is más-más összetételi információt adnak magukról a szemcseméret függvényében.

A jelenséget a következő kísérletsorozattal szemléltettem. Egy nagyméretű táblaüveg négy sarkát megvizsgálva az üveg homogénnek bizonyult, 600-800 μm -es laterális felbontással, olyan körülmények között, hogy nem túl pici, hanem centiméter nagyságrendű üvegdarabokat vizsgáltam. Ezek után az üveget egyre kisebb darabokra törtem és minden egyes törés után röntgenfluoreszcens analízist végeztem. Amikor a szemcsék mérete összemérhetővé, vagy kisebbé vált, mint az alkalmazott eljárás laterális felbontóképessége, egyre inkább torzult spektrumokat kaptam. A könnyű elemek csúcsai nagyobbak, a nagyobb rendszámú elemek csúcsai kisebbek lettek, mint a tömbanyagból kapott megfelelő csúcsok (26. ábra).



26. ábra. Kis- és nagyméretű üvegminta röntgenspektrumának eltérése (szaggatott, illetve folytonos vonal) kritikuméret-hatás miatt

A jelenség magyarázata az, hogy a kis méretű üvegszemcsékből a könnyű elemek kisenergiás sugárzása kisebb intenzitásvesztéssel tud kijönni, mint a nagyobb szemcsékből. A nehéz elemeknél pedig a karakterisztikus röntgensúcsok intenzitásának csökkenése azzal magyarázható, hogy a szemcse mérete kisebb, mint a tömbanyagú üvegben lévő gerjesztési térfogat. Ennek megfelelően úgy tűnt, hogy a bűnügyi technikában oly fontos azonosítás éppen a fontos kis szemcsék mérettartományában hiúsul meg.

A röntgen forrás rugalmatlanul szórt csúcsában a Compton-csúcsban sikerült az üvegszemcse tömegével arányos mennyiséget találni és a kis üvegszemcsék torzult röntgenspektrumának intenzitás korrekcióit elvégezni. A gerjesztő röntgenforrás Compton-csúcsának keletkezése a röntgensugárzásnak a mintát alkotó atomok külső elektronhéján való, energiavesztéssel

járó szóródásának következménye. Kis rendszámú elemeken a rugalmatlan szórás intenzív, viszont erősen lecsökken a szóró közeg rendszámának növekedésével. Az üveg fő komponensei ebből a szempontból könnyű elemeknek számítanak és ezért a besugárzó Mo röntgenforrás Compton-csúcsának intenzitása arányosnak bizonyult az üvegszemcse tömegével. Ehhez viszont el kellett kerülni a spektráltiszta szén szubsztrátum alkalmazását, mert a szénen való szórás nagymértékben megnövelte volna Compton-csúcs magasságát. Ekkor fejlesztettem ki a 13. ábrán látható lábos alakú mintatartót, mert a nagyon vékony műanyag fólia-szubsztrátum nem járult hozzá jelentősen a molibdén Compton-csúcsának intenzitásához. A Compton-csúcs intenzitásának segítségével korrigált röntgenintenzitások már alkalmasnak bizonyultak az üvegszemcsék azonosítására.

A korábban kritikumélység-hatás terminológiának kritikuméret-hatássá való megváltoztatását javasoltam, tekintettel arra, hogy nemcsak a minta vastagsága, hanem laterális kiterjedése is befolyásolja. Ezt oly módon igazoltam, hogy az üveg törése előtt 200 μm vastag planparallel lemezt készítettem belőle, hogy a kritikumélység-hatás minden üvegszilánk esetén ugyanolyan nagy legyen.

Az üvegek vizsgálatával kapcsolatos eredmények a következőkben foglalhatók össze:

- A röntgenfluoreszcens feltét segítségével üvegszemcséket lehetett azonosítani, illetve megkülönböztetni nyomelem-tartalmuk alapján olyan esetekben is, amikor a rendőrségi gyakorlatban szokásos törésmutató méréssel (ismert törésmutatójú olajban) a minták között már nem lehetett különbséget tenni, mert az üvegszemcsék törésmutatói négy tizedes jegyig megegyeztek.
- Kiértékelhető és reprezentatív röntgenfluoreszcens spektrumokat tudtam felvenni 0,1 mm x 0,1 mm méretű vagy 5–10 μg súlyú mintákról, amit a kis röntgennyaláb-átmérő és a speciális alacsony háttérű mintatartó tett lehetővé. Ezek az értékek sokkal jobbak, mint amit addig az irodalom [I36] tanúsága szerint elértek: 50 μg tömegű volt az a legkisebb üvegszemcse, amelyről mások még értékelhető spektrumot tudtak gyűjteni.
- Megállapítottam, hogy a kisméretű üvegszemcsék (< 1 mm) az ún. kritikuméret-hatás miatt torzult spektrumot adnak a velük azonos tömbanyaghoz képest. (26. ábra)

Számszerűsítve a kritikuméret-hatást, a következő röntgenintenzitásbeli eltéréseket mértem egy üvegszemcse spektrumában a tömb mintához viszonyítva:

Si	K	Ca	Fe	Pb	Sr
-23,6%	-36,0%	-25,9%	-17,7%	+22,8%	+56,0%

- ◆ Eljárást dolgoztam ki arra nézve, hogy az analizált minták tömegét a Compton-csúcsok intenzitása alapján figyelembe lehessen venni, és a szemcsék tömegére korrekciót lehessen végezni. Ily módon sikerült a fent jelzett különbségeket 10% alá szorítani, és az üvegazonosítást lehetővé tenni [A9].

E témát az jellemezte, hogy az eredményeket csak jelentős késéssel és meglehetősen szűkszavúan, részletek elhagyásával (az árammérés vagy lábos alakú mintatartó említése nélkül) publikáltam, tekintettel arra, hogy a módszerfejlesztést végül is a rendőrség számára végeztem.

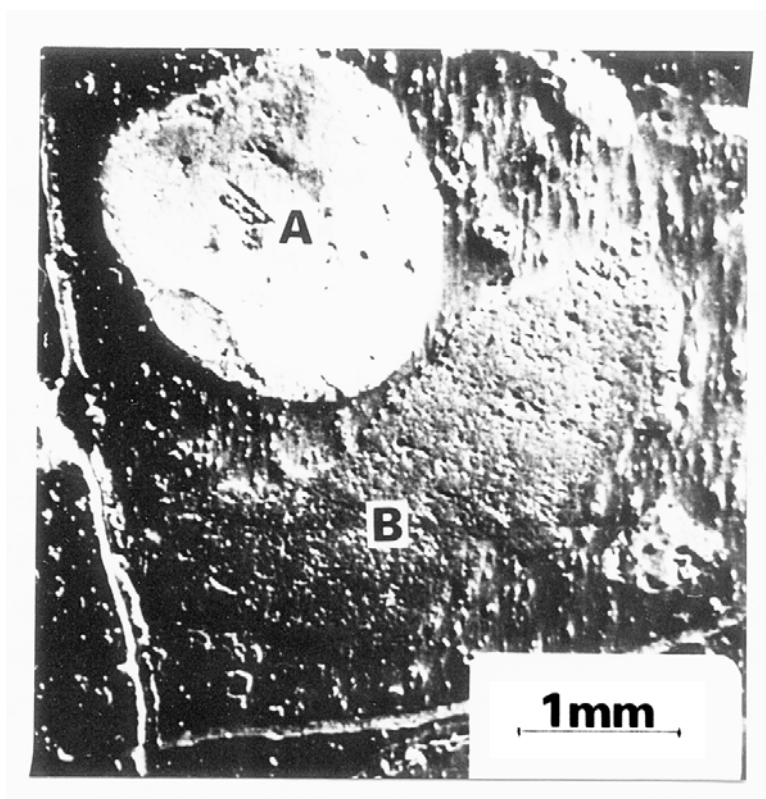
II. 8. 2. Geológiai minták vizsgálata

A Magyar Állami Földtani Intézet számára végzett bauxitvizsgálataim jól szemléltetik a mikroröntgenfluoreszcens analízis adta előnyöket és a módszer korlátjait is [A8]. A geológiában fontos információ a minta főkomponensei és nyomelemei között fennálló korreláció. Ennek meghatározására az elektronsugaras mikroanalízis nem képes, mert nyomelemek detektálására nem alkalmas, a konvencionális röntgenfluoreszcens analízis pedig

azért nem, mert a besugárzó röntgennyaláb nagy átmérője miatt a nyaláb alatt egyidejűleg sok különféle ásvány fordulhat elő.

Közbevetésként megjegyzem, hogy például a fenn tárgyalt üvegvizsgálataim során egyértelműen bizonyítható volt, hogy azok az üvegek, amelyek sok nátriumot tartalmaztak, azok nyomelemként rubídiumot is tartalmaztak. Ugyancsak egyértelmű volt a korreláció, hogy a sok kalciumot tartalmazó üveg nyomelemként mindig tartalmazott stronciumot. Ezek az együttes előfordulásokat az teszi érthetővé, hogy a főkomponens és a kísérő nyomelem a periódusos rendszer azonos oszlopában foglal helyet, és ennek következtében hasonló kémiai tulajdonságokkal rendelkezik.

A bauxit vizsgálatához a detektorra erősíthető feltétet használtam, 10 μm -es vastagságú Mo targetet és 39 kV gyorsító feszültséget alkalmaztam. A laterális felbontás 300 μm volt. Amíg elektronsugaras mikroanalízissel a detektálható legnagyobb rendszámú elem a $Z=26$ volt, addig mikroröntgen fluoreszcens analízissel még kilenc $Z>26$ rendszámú elemet tudtam detektálni.

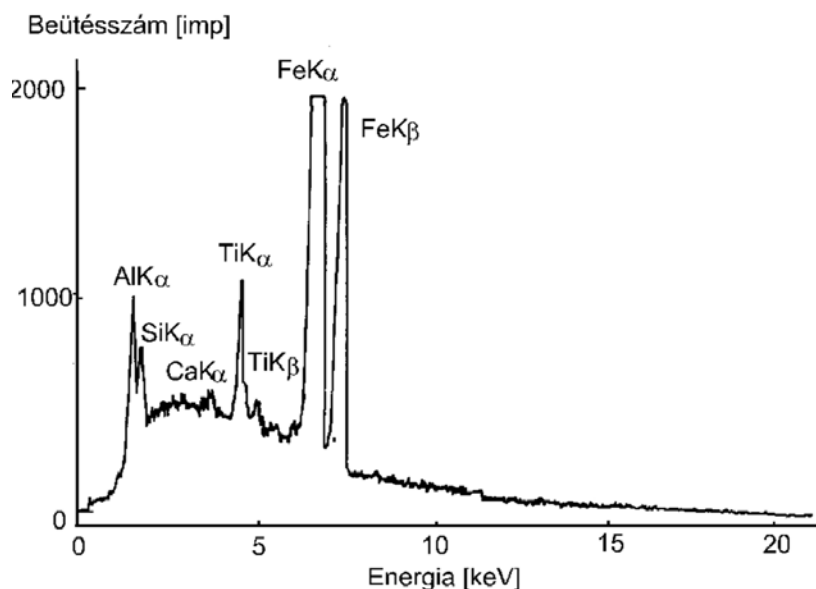


27. ábra. Bauxitminta szekunderelektron-képe

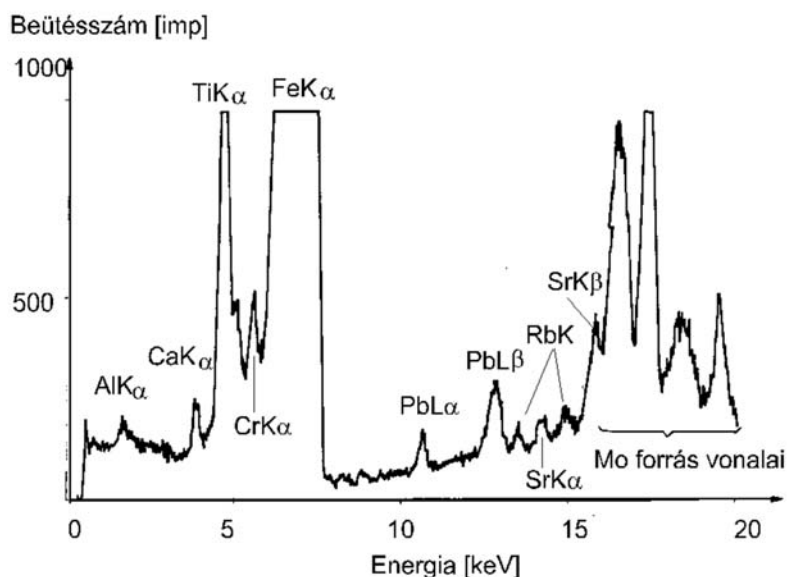
A 27. ábrán mutatott, "A"-val jelölt szemcse elektron-, illetve röntgengerjesztéssel felvett spektrumait mutatja a 28. és 29. ábra. Az elektronsugaras mikroanalízis szerint a vas a legnagyobb rendszámú elem az "A" szemcsében, de a röntgenfluoreszcens spektrum szerint a szemcsében olyan elemek is megtalálhatók, mint pl. Cr, Pb, Rb és Sr.

A 27. ábrán látható "B" jelű szemcse elektron-, illetve röntgengerjesztéssel felvett spektrumait mutatja a 30. és 31. ábra. Az elektronsugaras mikroanalízis szerint (30. ábra) a szemcsének nagy a kalciumtartalma, és a vasnál nagyobb rendszámú elemet nem tartalmaz. A röntgenfluoreszcens spektrum (31. ábra) viszont megmutatja, hogy a szemcsében még Ni, Cu, Zn, Pb, Sr és Y is található. A 31. ábra spektrumában látható nagy vascúcsot valószínűleg az

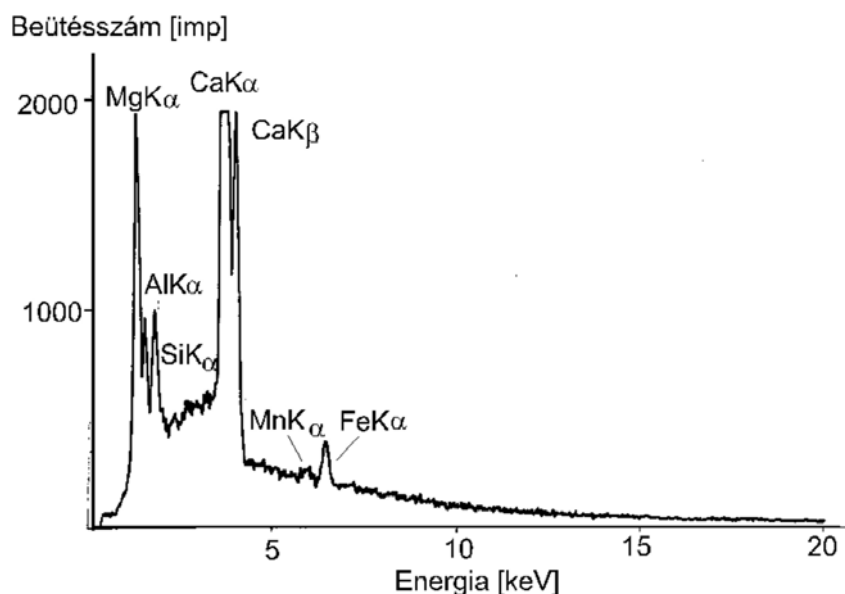
“A” szemcséből való “áthallási” jelenség okozza, vagy a “B” szemcse alatti mátrixból származik a gerjesztő röntgensugár nagyobb behatolási mélysége miatt. A 28–31. ábrák négy spektruma alapján elmondhatjuk, hogy a mikroröntgenfluoreszcens analízis 8 olyan elem jelenlétét mutatta ki két szemcsében, amelyeket elektronsugaras mikroanalízissel nem lehetett detektálni.



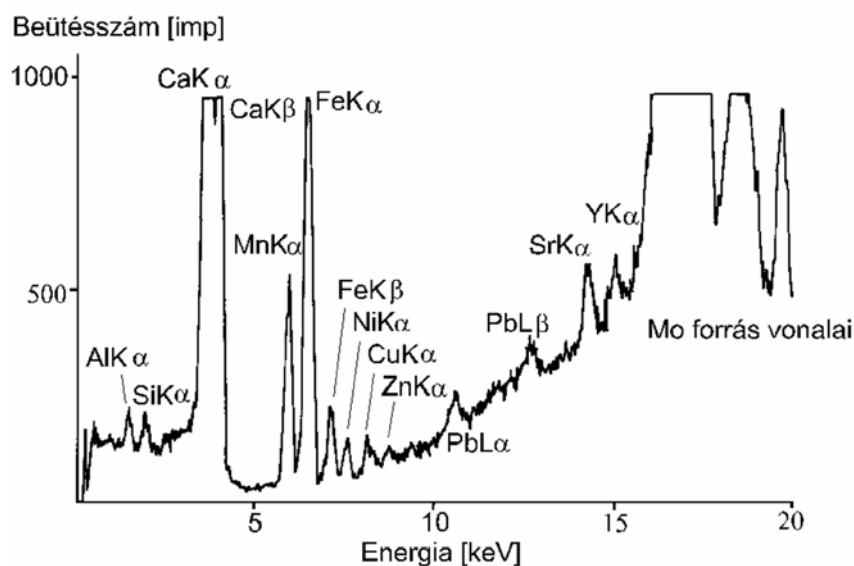
28. ábra. Az “A”-val jelzett szemcsén (27. ábra) felvett elektrongerjesztéses röntgenspektrum



29. ábra. Az “A” -val jelzett szemcsén (27. ábra) felvett röntgenfluoreszcens spektrum



30. ábra. A "B" -vel jelzett szemcsén (27. ábra) felvett elektrongerjesztéses röntgenspektrum

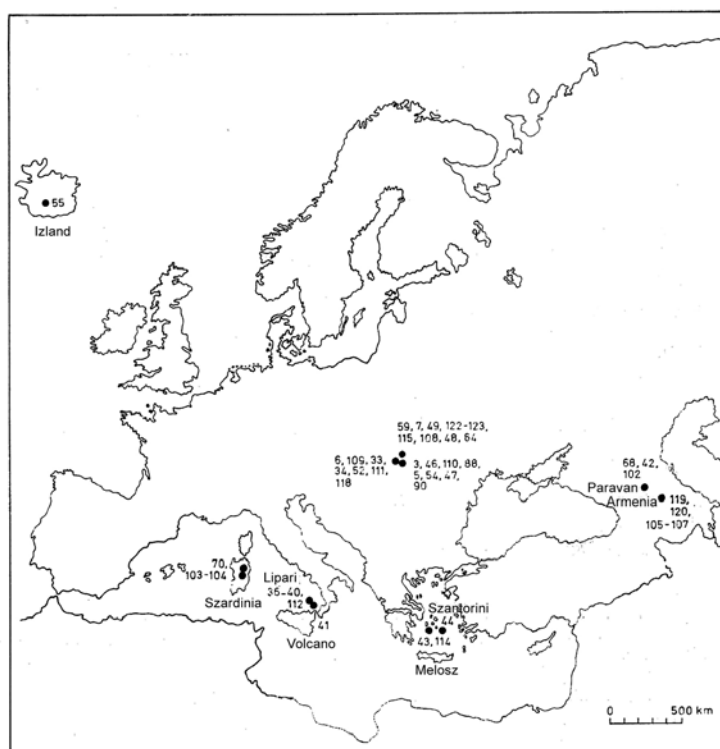


31. ábra. A "B"-vel jelzett (27. ábra) szemcsén felvett röntgenfluoreszcens spektrum

A röntgenfluoreszcens analízissel vizsgált geológiai minták másik csoportját az obszidián minták alkották [A10]

Az obszidián nem ásvány, hanem kőzet, amelynek sem kristályszerkezete, sem sztöchiometriai képlettel jellemezhető összetétele nincsen. Olyan kőzet, amelynek tág határok között változó, de egyes geológiai lelőhelyre jellemző kémiai összetétele leginkább a gránittal és riolittal rokon. Izzó lávából hirtelen lehűléssel képződik. Speciális tulajdonsága alapján alkalmas arra, hogy a belőle készült eszköz készítésének korát meghatározhassuk a hidrációs kéreg vastagságából. Ebből a célból pásztázó elektronmikroszkópos és elektronsugaras mikroanalízist végeztünk obszidiánon.

Minthogy az obszidián kémiai összetétele a geológiai helyre jellemző, később az elektronsugaras mikroanalízist a geológiai és archeológiai helymeghatározás céljára használtam. Mindazokban az esetekben, amikor az elektronsugaras mikroanalízis nem bizonyult elégségesnek a helyazonosításra, tovább finomítottam az eljárást a pásztázó elektronmikroszkópban végzett energiadisperzív mikrofluoreszcens analízis bevetésével. A 32. ábrán látható térkép az obszidián minták geológiai származási helyét (és a minták azonosítási számát) tünteti fel. 1981 és 1984 között 212 mérést hajtottunk végre 45 geológiai és 23 archeológiai obszidián mintán. A röntgenfluoreszcens analízissel történő nyomelem-tartalom meghatározás, főként a Rb, Sr, Pb, Ca, K, Mn tartalom alapján, jelentősen előmozdította a geológiai lelőhely-azonosítást.

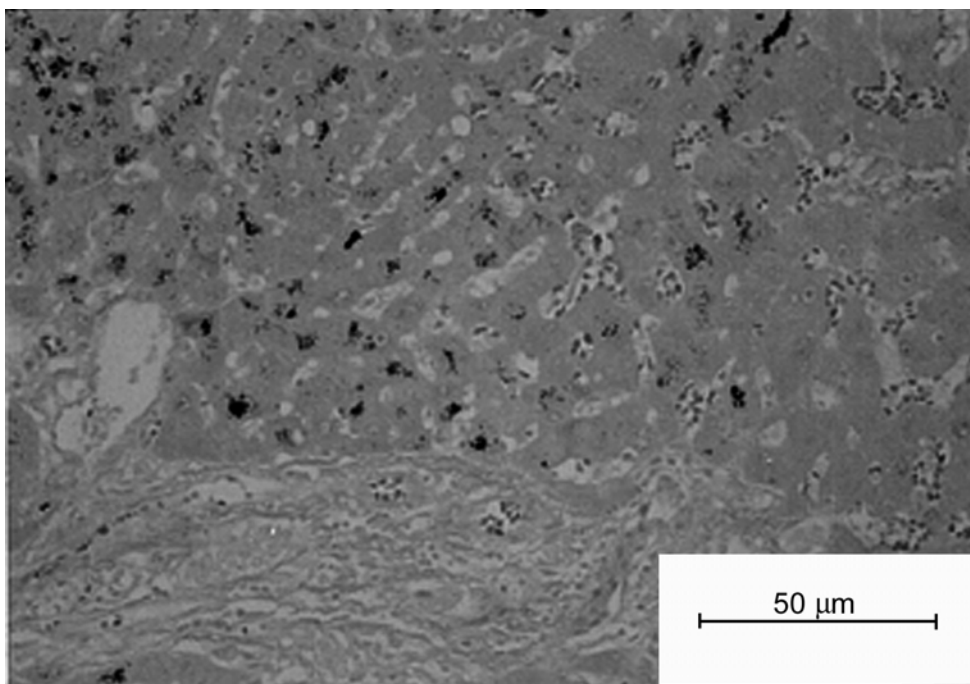


32. ábra. Az obszidián minták származási helyei. (A számok a vizsgált minták azonosító számát jelentik)

II. 8. 3. Wilson-kóros májszövetek vizsgálata

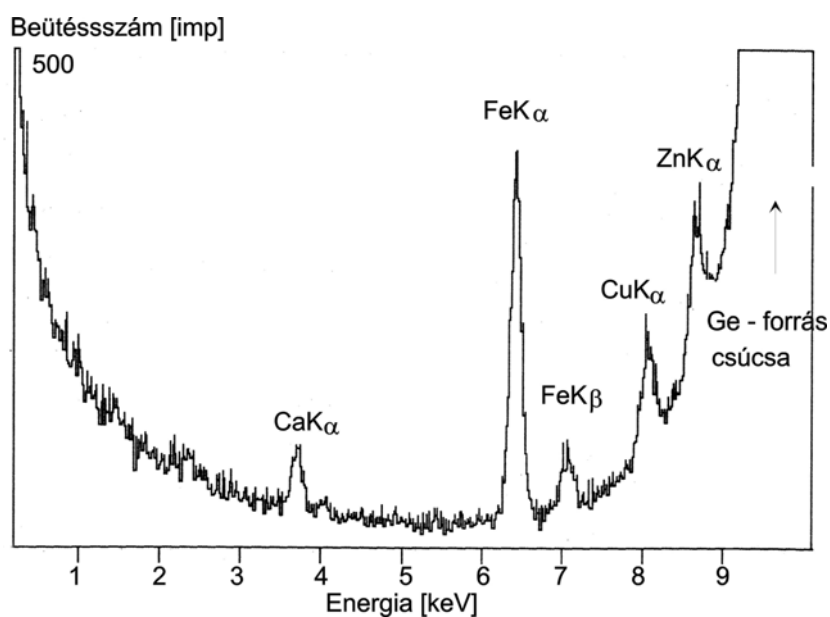
A Semmelweis Orvostudományi Egyetem II. Patológiai Intézete számára vizsgáltam röntgenfluoreszcens analízissel olyan Wilson-kórban elhunyt beteg májszöveteit, akit korábban gyógyszeresen kezeltek [**B9**, **B10**, **B11**, **B12**].

A Wilson-kór egy olyan, többnyire halálos kimenetelű anyagcserezavar, amelynek következtében a beteg ember májában és agyában a réz feldúsul. A réz dúsulása csak nyomelem mennyiségben megy végbe. Ezért, ha a rezet rubeánsavas festési eljárással ki is tudják mutatni (fekete foltok a 33. ábrán mutatott fénymikroszkópos felvételen) a réz jelenlétének a bizonyítására az elektronsugaras mikroanalízis érzékenysége nem elég. Erre a tényre az irodalomban is felhívják

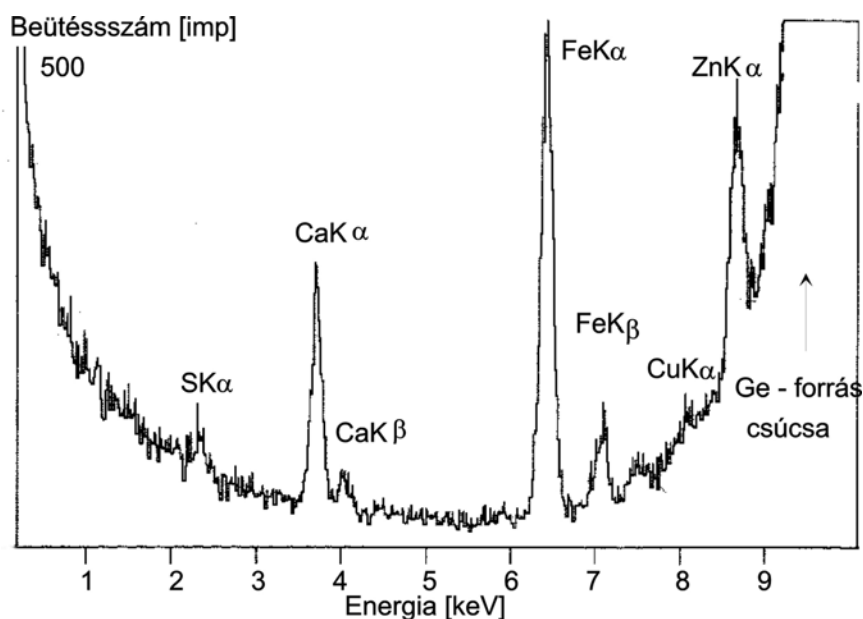


33. ábra. Rubeánsavval festett májszövet fénymikroszkópos képe

a figyelmet. A 34. és 35. ábrán összehasonlítjuk a Wilson-kóros beteg májának szövetén felvett röntgenfluoreszcens spektrumot (Ge gerjesztés, 25 kV) egy Wilson-kórtól mentes referencia májszövet spektrumával. Míg a Wilson-kóros betegből származó szövetben jól mérhető réz csúcsot kaptam, addig a referencia szövetben a rézcsúcs nem szignifikáns.



34. ábra. Wilson-kóros beteg májszövetének röntgenfluoreszcens spektruma (Ge, 25 kV)



35. ábra. A referencia májszövet röntgenfluoreszcens spektruma (Ge, 25 kV)

A réz detektálását különösen értékesé teszi az a körülmény, hogy a májszövetben a gyógyszeres kezelés utáni csökkentett rézkoncentrációt lehetett kimutatni. A Semmelweis Orvostudományi Egyetem megvásárolta a röntgenfluoreszcens feltétet a vizsgálatok folytatására.

II. 8. 4. Egyéb publikált alkalmazások

A Műszaki Fizikai Kutatóintézet Félvezető Főosztálya számára KOH-oldatból GaAs-be történő rézdiffúziót vizsgáltam pásztázó elektronmikroszkópban a röntgendetektorra erősített fluoreszcens feltéttel [A11]. A folyadékfázisú epitaxiával felnevesztett rétegekben Fe, Ni és Cr jelenlétét is ki tudtam mutatni.

A Központi Fizikai Kutatóintézetben környezetvédelmi méréseket végeztek az általam tervezett feltétellel levegőből gyűjtött pormintákon [B13]: As, Pb, Sr, Rb, Ga, Cu és Ni fordult elő ezekben a mintákban a 10 és 300 ppm tartományban. A KFKI szintén megvásárolta a röntgenfluoreszcens feltétet a JEOL 840-es típusú pásztázó elektronmikroszkópban való alkalmazáshoz.

II. 8. 5. Egyéb nem publikált alkalmazások

1981 óta számos olyan esetben alkalmaztam a röntgenfluoreszcens feltétet, amikor a kapott eredmények nem kerültek publikálásra, például azért, mert a megbízó valamilyen okból nem kívánta publikálni az anyagot, vagy egyszerűen nem gyűlt össze annyi anyag, amely egy publikációra elég lett volna. Ezek a körülmények nem kisebbitik a kifejlesztett röntgenfluoreszcens eljárás hasznosságát. Íme néhány vizsgálat:

- ◆ A feltétet alkalmaztam üvegszemcsék vizsgálatára a Szépművészeti Múzeumban történt képrablás kapcsán 1983-ban.
- ◆ A röntgendetektorra felszerelt feltétet sikeresen használtam papírazonosításra nyomelem tartalom alapján a Belügyminisztérium, majd a Nemzetbiztonsági Hivatal számára.
- ◆ István király palástjából származó aranyszálak ezüsttartalmát vizsgáltam.

- ◆ Az MTA MFKI Félvezető-kutatási Főosztálya számára fém gallium felületén képződött "bőrösödést" vizsgáltam, amely egy technológiai folyamatban keletkezett. Elektronsugaras mikroanalízissel a problémát nem lehetett vizsgálni a fém gallium alacsony olvadási pontja (29,8 °C) miatt. Ki tudtam mutatni az acélszennyeződést a gallium felületén, és a szennyezést okozó alkatrész lecserélése után a technológia ismét jól működött.
- ◆ Egészséges és beteg csontok összehasonlító analízisét végeztem az Országos Reumatológiai és Fizioterápiás Intézet számára mind elektronsugaras mikroanalízissel, mind pedig röntgenfluoreszcens analízissel. Röntgenfluoreszcens analízissel arzént találtam olyan beteg csontokban, amelyekben elektronsugaras mikroanalízissel nem lehetett arzént kimutatni. Az azén eredetének okát kutatva kiderült, hogy az ORFI-ban a csont zsírtalanításához olyan vegyszert használtak, amely nyomelem mennyiségben arzént tartalmazott.
- ◆ A Papíripari Kutatóintézet megbízásából a papír kadmium tartalmát vizsgáltam. Kadmium hiányát igazoltam izzólámpaüvegben a General Electric számára röntgenfluoreszcens analízissel olyan esetben, amikor mások a mintákban kevésbé érzékeny eljárással (elektronsugaras mikroanalízissel) kadmiumot véltek detektálni.
- ◆ Az MTA Fémkutatási Főosztálya számára Nb-ot mint nyomelemet mértem volfrám mátrixban Rh röntgenforrással. A vizsgálatok környezetbarát fémvizszanyerési eljárás kidolgozását célozták.
- ◆ Stroncium kimutatása magas hőmérsékletű szupravezetőkben a Központi Fizikai Kutatóintézet számára olyan mintákon, amelyekben elektronsugaras mikroanalízissel Sr nem volt detektálható.
- ◆ Legújabb alkalmazás a disszertáció írásával esik egy időbe: a Nyugat-Magyarországi Egyetem Mezőgazdaság-tudományi Karán, Mosonmagyaróváron algák kvantitatív mikroanalízise kezdődött a mintatartó asztalra helyezhető XRF feltét segítségével. Standardként a National Institute for Standards and Technology alma levelét használtuk. Ge forrással például 0,4 ppm-es detektálási határ lehetett elérni Zn-re 1000 sec előidőre vonatkoztatva, a Philips Environmental Scanning Electron Microscope-jában. Ki lehetett mutatni a kék algák Mo tartalmát Rh forrás segítségével. Ugyanazokat az elem-társulásokat lehetett megtalálni, mint amelyeket az üvegvizsgálatok során tapasztaltam: ha rubídiumot, mint nyomelemet találtam, akkor a mintának nagy volt a kálium tartalma, ha stronciumot nyomelem mennyiségben detektáltam, akkor nagy volt a minta kalcium tartalma. A kapcsolatok érthetővé válnak, ha figyelembe vesszük, hogy a periódusos rendszerben a káliummal egy oszlopban található a rubídium, a kalciummal azonos oszlopban a stroncium.

II. 9. A transzmissziós röntgenforrás karakterisztikájának meghatározása

A kvantitatív analízis számára transzmissziós röntgenforrásból kijövő röntgensugárzás intenzitásának energia szerinti eloszlása (röviden karakterisztikája) nélkülözhetetlen paraméter természetesen olyan esetben, amikor nem monokromatikus röntgenforrással dolgozunk.

A pásztázó elektronmikroszkóp mintaterében nincs lehetőség monokromátorok behelyezésére, hogy monokromatizáljuk a sugárzást, mielőtt az analizálandó mintát éri. Mindössze a target vastagság megfelelő megválasztásával lehet kvázi-monokromatikus sugárzást előállítani, de ha monokromatikus forrásként használjuk egy kvantitatív elméleti modellben, nagyfokú bizonytalanságot okozhat. Ezért inkább ahhoz folyamodtam, hogy a forrás karakterisztikáját határozzam meg a kvantitatív analízishez. [A12]

Tételezzük fel, hogy egy "t" vastagságú molibdén fólia, mint transzmissziós röntgenforrás karakterisztikáját ($I(E)$) akarjuk meghatározni. Ehhez, az általam kidolgozott eljárás szerint,

felveszem a tömb-molibdén elektronsugaras gerjesztéssel nyert röntgenspektrumát ($I_{mért}(E)$) A mért spektrumból kiszámítom a tömb mintában gerjedt spektrumot ($I_{gerj}(E)$). [I37]. Az ismert "t" vastagságú targetet úgy modellezem, hogy a számított röntgenforrás ($I_{gerj}(E)$) elé ismert "t" vastagságú molibdén fóliát, mint szűrőt helyezek.

A fóliában exponenciális gyengülési törvény szerint csökken a röntgensugárzás intenzitása:

$$I(E) = I_{gerj}(E) \exp [-\rho t \mu(E)] \quad (8)$$

ahol ρt a target tömegvastagsága,

$\mu(E)$ a tömegabszorpciós koefficiens.

Az $I_{gerj}(E)$ meghatározására a tömb molibdén mintán mért spektrumon korrekciót végzek arra nézve, hogy mennyi röntgensugárzás nyelődik el a mintában, mennyi a röntgenintenzitás veszteség az elektronoknak a tömb molibidénről való visszaszóródása miatt és figyelembe veszem a detektor hatékonyságát is. Természetesen mindegyik korrekció energiafüggő.

A folyamat első lépésében mértem egy tömb molibdén mintán az elektrongerjesztéses röntgenspektrumot. A (8) formulához szükséges I_{gerj} az $I_{mért}$ -ből a következő formula szerint [I37] számítható:

$$I_{gerj}(E) = \frac{I_{mért}(E)}{f_p W P_e R_c} \quad (9)$$

ahol f_p az izotróp röntgenabszorpciós korrekció a Frame-C programból [I38]

$$\frac{1}{f_p} = \left\{ 1 + 1,2 \cdot 10^{-6} (E_0^{1,65} - E^{1,65}) \mu \sin(\phi) \operatorname{cosec}(\psi) \right\}^2$$

E_0 - a gyorsító feszültségnek megfelelő energia

E - a röntgensugárzás energiája

ϕ - az elektronsugárnak a mintára vonatkozó beesési szöge, esetünkben 90°

ψ - a röntgensugárzásnak a detektor irányába vett kilépési szöge, esetünkben 35°

A (9) egyenlet nevezőjének minden tényezője függ az E energiától.

Míthogy a röntgensugárzás gerjesztése a Monte-Carlo számítások szerint a minta mélységének irányába anizotróp [I39], ezt az anizotrópiát a W tényező veszi figyelembe a (9) egyenletben:

$$W = 1,15 - 0,15 f_p$$

A P_e tényező segítségével vesszük korrekcióba az energiadiszperzív spektrométer hatékonyságának energiafüggését a (9) egyenletben. Fizikailag ez az energiafüggés vonatkozik mindenféle olyan abszorpcióra, amely a detektor berillium ablakában, és a Si(Li) detektor szilícium lapkáját borító arany vezetőrétegben bekövetkezik, továbbá a nagyenergiájú röntgenfotonokra olyan abszorpciójára, amely a szilícium detektor véges vastagsága miatt *nem* következik be:

$$P_e = \exp\{-t_{Be} \mu_{Be}(E) - t_{Au} \mu_{Au}(E) - t_{Si} \mu_{Si}(E)\} \cdot [1 - \exp(-t_{det} \mu_{Si}(E))]$$

ahol a Kevex röntgenspektrométerre vonatkozóan

t_{Be} - a berillium ablak vastagsága $7,5 \mu\text{m}$

t_{Au} - a szilícium lapkát fedő arany réteg vastagsága $0,2 \text{ nm}$

t_{Si} - a Si holtréteg vastagsága $0,1 \mu\text{m}$

t_{det} - a Si detektor teljes vastagsága 2mm

A 4-15 keV energia tartományba eső röntgensugarakra a detektor hatékonysága nagyobb, mint 98%, ezért a P_e korrekció csekély mértékű.

A (9) egyenletben alkalmazott negyedik korrekció R_c a mért röntgenintenzításra az elektron visszaszórás miatt fellépő röntgenintenzitás veszteség, amelyet az elektron trajektóriákra és a gerjesztett röntgensugárzásra vonatkozó Monte-Carlo program alapján [I40] számoltak ki :

$$R_c = A Z^2 - B Z + C$$

ahol az A, B, és C értékét a következő egyenletek határozzák meg:

$$A = [1 - \exp(0,361X^2 + 0,288X - 0,619)] \cdot 10^{-4}$$

$$B = [1 - \exp(0,153X^2 + 2,04X - 2,17)] \cdot 10^{-2}$$

$$C = 1,003 + 0,00407X \quad \text{ha } X < 0,7 \text{ és}$$

$$C = 1,017 \quad \text{ha } X > 0,7$$

végül az A, B, C-re vonatkozó fenti egyenletekben $X = \frac{E}{E_0}$

A (8) egyenletben szereplő tömegabszorpciós koefficiensek energiafüggésének meghatározására a Thin és Leroux [I41] munkáját használtam.

A fenti leírás szerint a röntgenforrás intenzitásának energia szerinti eloszlását Quickbasic nyelven programoztam. A számolás eredményét a 36. ábrán folytonos vonal mutatja.

Ezt az eljárást összevettem egy másik közelítéssel, amikor a tömbanyagban képződött röntgensugárzás folytonos komponensét a Kramers-formula szerint

$$I_{\text{folyt}}(E) = 2,76 \cdot 10^{-6} \frac{E_0 - E}{E} \quad (10)$$

a karakterisztikus komponens a Green—Cosslett-formula [I42] szerint számoltam,

$$I_{\text{kar}} = 3,48 \cdot 10^{10} \omega_K R (U_0 - 1)^{1,67} / Ac \quad (11)$$

ahol

E_0 - a mikroszkóp gyorsítófeszültsége,

E_c - kritikus gerjesztési potenciál,

$U_0 = E_0/E_c$ ú.n. túlfeszültség,

R - faktor, amely számításba veszi azt a veszteséget, amely az ionizációban amiatt következik be, hogy a besugárzó elektronok egy része visszaszóródik mintáról,

A - atomsúly,

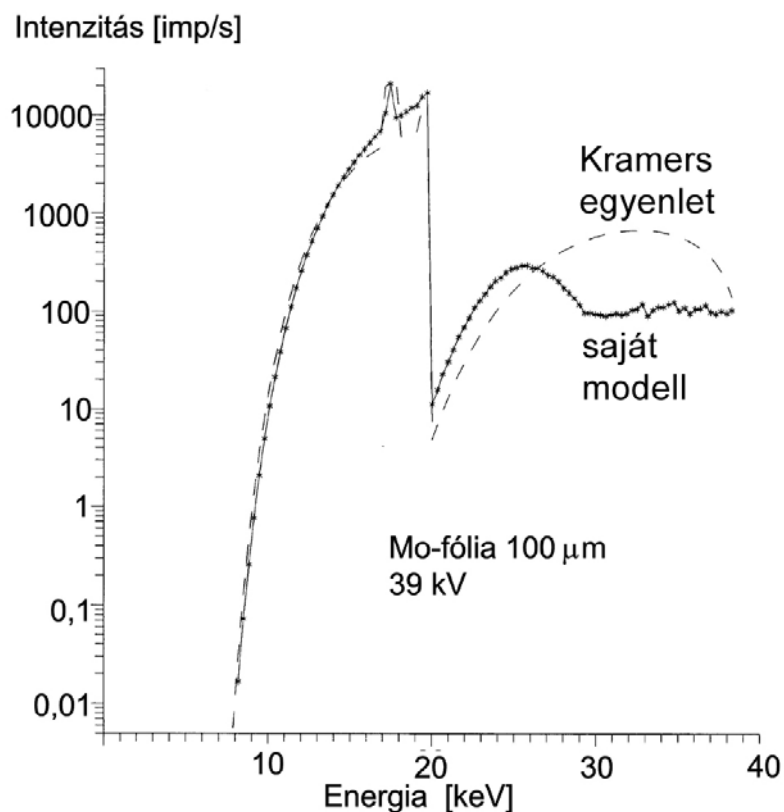
c - konstans: $c = 3 \cdot 10^{11} \text{ eV}^2 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

A röntgensugaraknak a vékony fóliában végbemenő abszorpcióját ebben a második modell-számításban is a (8) egyenlet szerint számoltam. A második modell-számolás eredményét a 36. ábrán szaggatott vonal mutatja.

A szaggatott görbével jelzett, teljes mértékben számított görbét a függőleges tengely mentén addig toltam, míg az egybe nem esett a mérés és számolás útján nyert folytonos vonalú görbével. Azt, hogy a forrás-karakterisztika mennyire jól írja le a valóságot, közvetett módon teszteltem. Behelyettesítettem egy kvantitatív analízisprogramba és segítségével ismert összetételű standardokon végzett méréseket értékeltem ki. (II. 10. 2.)

II. 10. Kvantitatív röntgenfluoreszcens analízis program

A kvantitatív röntgenfluoreszcens analízishez az alapvető paraméterek módszerét használtam. A Sherman-egyenlet [I43] írja le az analizált mintából kijövő röntgensugárzás intenzitása és a minta kémiai összetétele közötti kapcsolatot, amelyben természetesen nagy szerepet játszik a gerjesztő sugárzás intenzitásának energia szerinti eloszlása is. A terminológiában az a konvenció, hogy a besugárzó röntgenforrás által a mintában gerjesztett röntgensugárzást nevezik elsődleges sugárzásnak, az egyik mintakomponens röntgensugárzása által a másikkban gerjesztett röntgensugárzást pedig másodlagos sugárzásnak. A Sherman-egyenlet szerint



36. ábra. 100 μm vastag molibdén transzmissziós röntgenforrás karakterisztikája 39 kV gyorsítófeszültségen

az i -edik mintakomponensből kiváltott elsődleges sugárzás intenzitása (P_i)

$$P_i = q E_i c_i \int_{E_{ci}}^{E_0} \frac{\mu_i(E) I(E) dE}{\mu_s(E) + A \mu_{s,i}} \quad (12)$$

ahol

$$q = \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2} \frac{\Omega}{4\pi},$$

és

$$A = \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2}$$

geometriai tényezők,

E_0 - gyorsítófeszültség,

E_{ci} - az i -elem kritikus gerjesztési potenciálja,

$\mu_i(E)$ - az i -elem tömegabszorpciós koefficiense,

$\mu_s(E)$ - a minta tömegabszorpciós koefficiense,

$\mu_{s,i}$ - a minta tömegabszorpciós koefficiense az i -elem mért röntgensugárzására vonatkozóan,

$I(E)$ a röntgenforrás intenzitásának energia szerinti eloszlása,

$$E_i - \text{gerjesztési faktor, } E_i = \frac{r_K - 1}{r_K} \omega_K g_{K\alpha},$$

r_K - az abszorpciós él ugrása,

ω_K - a K-sugárzásra vonatkozó fluoreszcencia hozam,

$g_{K\alpha}$ - a $K\alpha$ vonal statisztikus súlya a K-sorozaton belül.

A másodlagos intenzitás pedig a (12a) és a (12b) egyenletekkel írható le:

$$S_{i,j} = \frac{1}{2} q E_i c_i \cdot \int_{E_{cj}}^{E_0} E_j c_j \frac{\mu_{i,j}}{\mu_{s,j}} L_{\mu_{s,j}} \frac{\mu_j(E) I(E)}{\mu_s(E) + A\mu_{s,i}} d(E) \quad (12a)$$

ahol

$$L = \frac{\ln \left(1 + \frac{\mu_s(E) / \sin \psi_1}{\mu_{s,j}} \right)}{\mu_s(E) / \sin \psi_1} + \frac{\ln \left(1 + \frac{\mu_{s,i} / \sin \psi_2}{\mu_{s,j}} \right)}{\mu_{s,i} / \sin \psi_2} \quad (12b)$$

Ha az i elemet a j elem több vonala képes gerjeszteni, akkor $S_{i,j}$ -t összegezni kell ezekre a vonalakra, és az így kapott intenzitást $S_{i,j}^*$ -vel jelöljük. Amennyiben a gerjesztő j elemek száma egynél nagyobb, j -re való összegzéssel nyerjük a teljes másodlagos intenzitást:

$$S_i = \sum_j S_{i,j}^*$$

A teljes fluoreszcens intenzitást (T_i) az i elemre az elsődleges és másodlagos intenzitás összege adja:

$$T_i = P_i + S_i$$

A fent bemutatott egyenletek alapján azt mondhatjuk, hogy a gerjesztett röntgensugárzás intenzitása meghatározható, ha ismerjük az alapvető paramétereket (mint pl. tömegabszorpciós koeficiensek, fluoreszcencia hozamok stb.) a minta kémiai összetételét és a gerjesztő röntgenforrás intenzitásának energia szerinti eloszlását.

A gyakorlatban éppen a fordított folyamatra van szükség, azaz a mért röntgenintenzitásokról kell meghatározni a minta kémiai összetételét. Ez sokkal bonyolultabb folyamat, mert a képletekben szereplő tömegabszorpciós koeficiensek közül a mintára vonatkozóak impliciten tartalmazzák a keresett koncentrációkat. Számítási nehézséget okoz, hogy az (11) és (12) egyenletben szereplő integrálokat numerikusan kell kiszámítani. A bonyolult számítások elvégzése korábban csak nagyszámítógéppel volt lehetséges.

Számítógépes programokat írtam az alapvető paraméterek módszerére Quickbasic nyelven, amely segítségével koncentrációk határozhatók meg a mért röntgenfluoreszcens intenzitásokról. A programok forráskódjai 60-70 kbyte méretűek és 25 MHz-es, IBM-kompatibilis AT 386-os számítógépen futottak.

II.10.1. A program és a számítási modell tesztelése.

Ahhoz, hogy az alapvető paraméterek módszerének számítógépes programozását tesztelni lehessen, nagyon pontosan mért röntgenintenzitásokra van szükség. Ezért az irodalomból hullámhosszdiszperzív spektrométerrel (WDS) mért adatokat vettem [I44]. (Ekkor a forrás modellem még nem szerepelt a programban.). A pontosságbeli különbség onnan a WDS és EDS adatai között onnan adódik, hogy a WDS nagyobb energiafelbontással rendelkezik, mint az EDS, így jobb lehetőséget biztosít a háttérintenzitások pontos mérésére. (Mi a röntgenfluoreszcens analitikához kizárólag EDS analízist alkalmaztunk.) Az irodalomból

vettem nemcsak a röntgenintenzitás-értékeket, hanem az alkalmazott röntgenszó intenzitásának energia szerinti eloszlását is [I45], amelyet egyébként nehéz meghatározni.

A programom első tesztelése abból állt, hogy forrás-karakterisztikaként és röntgenintenzitásként irodalmi adatokat helyettesítettem be (National Bureau of Standards-ból származó tíz acélminta röntgenintenzitásai). A programom által számolt összetételeket összevettem ugyanezen minták hiteles összetételével [A13].

Az analízis pontossága függ attól, hogy egykomponensű vagy többkomponensű etalonokon mért intenzitásokkal hasonlítottam össze az analizálandó mintán mért röntgenintenzitásokat, vagy etalon nélküli változattal dolgoztam. Az számítások hibáit aszerint csoportosítottam, hogy főkomponensekre ($c > 2,5$ tömeg%), mellékkomponensekre ($0,5 \text{ t\%} < c < 2,5 \text{ t\%}$) vagy nyomelemekre ($c < 0,5 \text{ t\%}$) vonatkoznak (5. táblázat).

5. táblázat. Az analízisek átlagos relatív hibái

Etalonok	Komponensek			
	Fő- (rel%)	Mellék- (rel%)	Nyomelemek (tömeg%)	Összes (rel%)
Többkomponensű	1,2	1,0	0,0031	1,4
Egykomponensű	4,5	5,1	0,0093	5,1
Etalon nélkül	5,1	7,7	0,0480	-

A fenti táblázat alapján megállapítható volt, hogy az (11) és (12) formulákra alapozott számítógépes program jól működik és alkalmas a forrás-modell befogadására.

II. 10.2. A röntgenforrás karakterisztikájának közvetett tesztelése.

Második lépésben standardokon végzett *saját* röntgenfluoreszcens mérések segítségével közvetve ellenőriztem a II.9.-ben megadott eljárással számított $I(E)$ függvény helyességét oly módon, hogy beépítettem az alapvető paramétereken alapuló számítógépes programokba. Az analíziseket energiadiszerzív röntgenspektrométerrel ellátott pásztázó elektron-mikroszkópban végeztem el és a koncentrációkat a szóban forgó alapvető paraméterek módszerével határoztam meg saját programommal [A12, B14, B15].

Analizálandó mintaként a Vasipari Kutatóintézet 7 darab mangántartalmú Fe-Ni standardját használtam, amelyek közül az egyik, többkomponensű etalonként szolgált a többiek kiértékelésben. A nikkel koncentrációja a különböző mintákra vonatkoztatva széles tartományban változott (9–33%). Az ilyen típusú minták a legnehezebbek, ezért a legalkalmasabbak egy röntgenfluoreszcens számítási modell tesztelésére, miként az Bilbrey és munkatársai közleményéből [I46] kitűnt, mert a másodlagos fluoreszcencia a mintákban akár az 50%-ot is elérheti.

Ismeretes, hogy a röntgenfluoreszcens analízisben többkomponensű standardokkal jobb eredményeket lehet elérni, mint elemi standardokkal, ezért a hét minta közül egyet ismert összetételűnek tételeztem fel és segítségével végeztem a kalibrálást. A kalibráló standardként felhasznált S20 minta tanúsított összetétele a következő: 1,8% Si, 3,15% Ti, 2,06% Cr, 1,5% Mn, 71,5% Fe, 18,2% Ni és 0,44% Cu.

A 6. táblázat mutatja a minták tanúsított és a mérések alapján (Mo gerjesztés) számolt összetételét tömegszázalékban, valamint a kettő közötti százalékos eltérést.

6. táblázat. Fe-Ni minták tanúsított és számolt összetétele, valamint a kettő közötti eltérés

Minta	Érték	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
S11	tanúsított	1,220	2,150	66,80	27,8	0,200
	számolt	1,221	2,353	67,05	27,3	0,237
	$\Delta(\text{rel}\%)$	0,145	9,440	0,37	-1,8	18,5
S19	tanúsított	7,00	0,320	76,10	12,8	0,190
	számolt	6,93	0,302	76,02	12,94	0,218
	$\Delta(\text{rel}\%)$	-1,00	-5,62	-0,10	1,09	14,73
S21	tanúsított	3,99	0,19	67,10	22,3	0,11
	számolt	3,76	0,132	67,40	22,22	0,15
	$\Delta(\text{rel}\%)$	-5,76	-30,52	0,45	-0,36	36,36
S22	tanúsított	1,00	0,340	68,80	28,2	(0,02) ^x
	számolt	1,02	0,280	69,50	27,4	0,07
	$\Delta(\text{rel}\%)$	2,00	-17,70	1,02	-2,8	-
S23	tanúsított	0,13	0,820	65,40	33,4	0,040
	számolt	0,14	0,839	66,32	32,37	0,118
	$\Delta(\text{rel}\%)$	7,69	2,320	1,41	-3,08	195,0
S24	tanúsított	10,28	0,940	75,60	9,19	0,12
	számolt	9,78	1,110	75,80	9,27	0,14
	$\Delta(\text{rel}\%)$	-4,86	18,09	0,26	0,87	16,66

x (megjegyzés) A réz koncentrációja közelítő átlagérték az S22 mintában. Eloszlása inhomogén, ezért nagy relatív hibája nem lett figyelembe véve a statisztikában

7. táblázat. Az energiadiszperzív röntgenfluoreszcens analízis átlagos relatív hibái (rel%)

Röntgenforrás	Főkomponensre	Mellékkomponensre	Nyomelemre
Mo	1,71	6,61	40,0
Ge	1,33	5,59	46,3

Az összetétel-meghatározásokat elvégeztem olyan feltételek mellett is, hogy a programban a forrás folytonos sugárzását a Kramers-képlet, karakterisztikus sugárzását pedig a Green—Cosslett-formula írta le. A kétféle módon modellezett forráskarakterisztikákkal végzett számítások átlagos relatív hibái csak jelentéktelenül különböztek egymástól, annak ellenére, hogy a 36. ábrán a kétféle forrás-karakterisztika eltér egymástól, különösen a 25 keV feletti folytonos komponenst illetően. Ez a látszólagos ellentmondás úgy magyarázható, hogy a felhasznált (Mo és Ge) források kvázi-monokromatikusak, ezért a karakterisztikus sugárzás hatása dominál a folytonossal szemben. Továbbá az is szerepet játszhat, hogy a röntgenforrások karakterisztikája szerepel mind a kiértékelő, mind pedig a kalibráló programokban.

A 7. táblázatban bemutatott eredmények jobbak, mint az irodalomban a Fe-Ni ötvözetekre vonatkozó eredmények [146], amelyek szerint mások a főkomponensekre 2%, a mellékkomponensekre 12% és a nyomelemekre 70% relatív hibát kaptak.

Összefoglalva megállapítható, hogy az új felfogású forrásmodellre épített kvantitatív analízis pontosabb, mint az irodalomban található más megoldások: a mellékkomponensekre és nyomelemekre közel kettes faktorról javítja az analízis pontosságát.

III. Mintavastagság meghatározása transzmissziós elektronmikroszkópban 200 kV gyorsítófeszültségen

III. 1. Irodalmi előzmények

Mint már disszertáció bevezetésében is említettem, a transzmissziós elektronmikroszkópiában és a transzmissziós analitikai elektronmikroszkópiában nagy jelentősége van a mintavastagság (t), illetve a tömegvastagság (ρt) ismeretének. Például a kvantitatív elektronsugaras mikroanalízisben a röntgensugárzásnak a mintában történő abszorpcióját csak úgy tudjuk korrekcióba venni a koncentráció meghatározásakor, ha a minta vastagsága ismert. Az elektronok (és a röntgensugárzás) abszorpciójára és transzmissziójára vonatkozó formulákban nem a lineáris vastagság (t), hanem a tömegvastagság (ρt) szerepel. Mint ismeretes, a vékonyréteg-technológiában vákuumpárológatással vagy katódporlasztással előállított anyagok sűrűsége (ρ) 20–30%-kal is eltérhet a tömbanyagra vonatkozó sűrűségértéktől, ezért az irodalmi értékek alkalmazása a formulákban jelentős hibát okozna.

A minták lineáris vastagságát elektron-energiavesztési spektroszkópiával szokás meghatározni [I47]. Nagyon vékony, 50 nm-nél vékonyabb amorf és polikristályos rétegekre működik csak elfogadhatóan. Egy másik lehetőség a minta vastagságának meghatározására a konvergens sugarú elektrondiffrakció [I48]. Ennek alkalmazásához az szükséges, hogy a minta kristályos és elég vastag legyen. Ugyanis a nagyon vékony minták konvergens sugarú diffrakciós foltjai üresek, nem található meg bennük a vastagságra vonatkozó információ. Az is problémát okoz, hogy vajon a vizsgált anyagra, egy adott diffrakciós irányra vonatkozóan ismeretes-e az extinkciós hossz, és ha igen, milyen pontossággal, mert ez a paraméter szerepel a vastagság-meghatározási formulában. Végül az amorf rétegekre egyáltalán nem és polikristályos rétegekre pedig csak akkor használható, ha a szemcseméret nagyobb, mint a vizsgáló nyaláb átmérője.

Kandidátusi értekezésemben egy olyan új mérési eljárást írtam le vékony minták tömegvastagságának meghatározására [I49], amely meglehetősen speciális igényeket támaszt az elektronmikroszkóppal, mint hardverrel szemben. Gondolok itt a transzmissziós elektronmikroszkóp elektromosan szigetelt mintatartó asztalára, a felülről betehető mintatartóra és a mikroszkópra szerelt hullámhosszdiszperzív spektrométerre. Ezek a mai, konvencionális elektronmikroszkópokra nem jellemzőek, ezért olyan mintavastagság-mérési eljárás kifejlesztését tűztem ki célul, amely a modern, konvencionális elektronmikroszkópokban is alkalmazható.

III. 2. A kontraszt-meghatározás mérési elrendezése

A kontraszt (C) az elektronmikroszkópiában függ a vizsgált minta tömegvastagságától (ρt) és a mintát alkotó komponensek rendszámától és atomsúlyától:

$$C = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I_{tr}} \right) = k \rho t \frac{Z^x}{A} \quad (13a)$$

ahol I_o - a besugárzó elektronok intenzitása,

I_{tr} - a mintán és a leképező rendszeren átmenő elektronok intenzitása,

k - arányossági tényező,

Z és A - a minta anyagának rendszáma és atomsúlya.

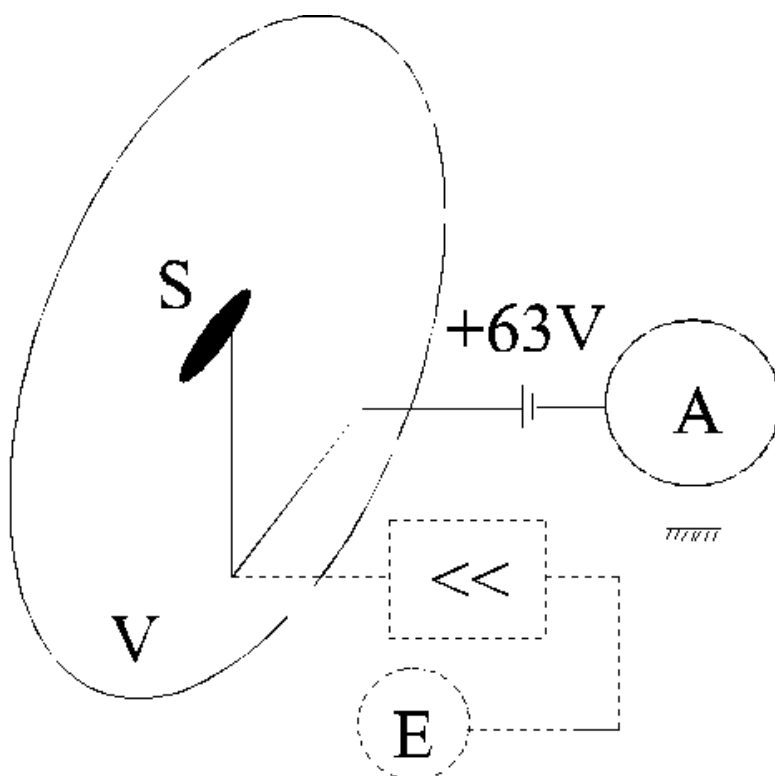
A célom az volt, hogy meghatározzam a (13a) formulában a kontraszt rendszámfüggésének kitevőjét és a k arányossági tényezőt a Philips CM20 transzmissziós elektronmikroszkópunkban (TEM) a maximális gyorsítófeszültségen, 200 kV-on azért, hogy később pusztán az I_o és I_{tr} mérése alapján meg lehessen határozni a minta ρt tömegvastagságát [A14]. A szándék

amorf és polikristályos minták vastagság-meghatározására korlátozódott első lépésben, mert az irodalomból ismeretes volt, hogy az egykristályokon átmenő elektronintenzitás igen erős függést mutat a minta dőlésszögétől.

A (13a) egyenletben a rendszám kitevőjére egész sor elméleti közelítés van: a kitevő értéke 1 vagy $4/3$, vagy 2, attól függően, hogy milyen gyorsító feszültségről van szó és ennek megfelelően Lenz [I50], Moliere [I51] vagy Rutherford [I52] közelítését tekintjük. Lenz közelítése jól használható alacsony gyorsító-feszültségek (≤ 60 kV) és kis objektív blendék alkalmazásakor (félnyílásszög $\alpha < 4 \times 10^{-3}$ rad), míg a Rutherford-közelítés jobban írja le az elektronszórást nagy gyorsítófeszültségeknél és nagy objektívblendéknél. A (13a) egyenlet kapcsán meg kell jegyezni, hogy ha az I_{tr} alatt a központi sugárnyaláb gyengülését értjük, akkor előfordul, hogy nem kapunk exponenciális sugárgyengülést növekvő mintavastagsággal, miként azt Reimer tapasztalta polikristályos Ag, Au, Bi és Cu rétegeken [I53]. Ennek oka az, hogy a központi nyalábból a Bragg-szórás is jelentős intenzitást távolít el.

Korábban megmutattuk [I49], hogy ha a transzmittált elektronintenzitást egy olyan szögtartományban integráljuk, amelyen belül esik valamennyi számításba jövő Bragg-reflexió, akkor az integrált transzmittált intenzitás exponenciálisan függ a mintavastagságtól, illetve a kontraszt a (13) egyenletben lineárisan függ ρt -től.

Ezért olyan kísérleti elrendezést (37. ábra) terveztünk a transzmittált intenzitás mérésére, amely a lehetőséghez képest széles szögtartományban méri a mintán áthaladt elektronok intenzitását.



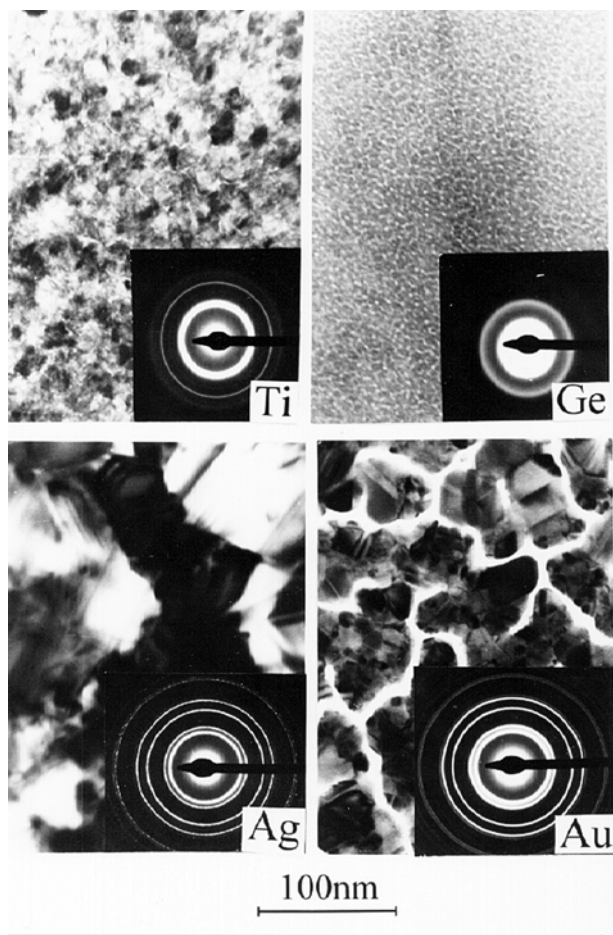
37. ábra. Mérési elrendezés a transzmittált elektronintenzitás mérésére Philips CM20 elektronmikroszkópban

Az ábrán S-sel jelzett kis ernyő eredetileg az automatikus expozíció céljait szolgálta, különösen olyan esetekben, amikor a V-vel jelzett nagy képernyőn az intenzitás eloszlás

nagyon inhomogén, pl. diffrakciós képek felvételekor. Az eredeti konstrukciót az ábrán szaggatott vonal mutatja: a kis ernyőről lefolyó áram egy logaritmikus erősítőn keresztül a fénymérő irányába folyt. Az eredeti csatlakozást elvágtuk, BNC csatlakozót szereltünk fel, és a kis ernyőt egy előfeszítő tápforráson keresztül Keithley 601C típusú elektrométerhez kötöttük. A tápforrás +63 V-os feszültsége arra szolgál, hogy a kis ernyőből kilépő szekunder elektronokat visszatartsa. A mérések befejezésével a kis képernyőnek a logaritmikus erősítővel és a fénymérővel való eredeti kapcsolatát BNC csatlakozó segítségével állítottuk helyre. A bevezetőben külön hangsúlyoztuk, hogy csak olyan vastagság-meghatározási elrendezés jöhetett szóba, amely a sok felhasználós mikroszkóp működését nem korlátozza.

III. 3. Az elektrontranszmisszió rendszám- és tömegvastagság-függésének szeparálása

A kontrasztmérésekhez amorf Ge-, polikristályos Ti-, Ag- és Au-rétegeket használtam (38. ábra).



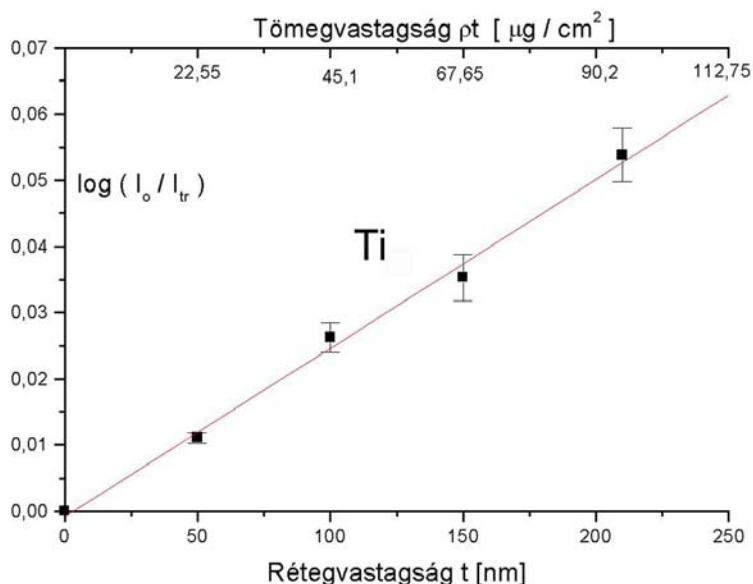
38. ábra. A kontrasztméréshez felhasznált rétegek TEM képe és diffrakciós képe

A rétegeket vákuumpárolgatással állítottam elő 3 mm átmérőjű rézrostélyon lévő szén hordozóhártyára. A párolgatás közben a rétegek vastagságát rezgőkvarcos vastagságmérővel monitoroztam. A rétegek egy második vastagságellenőrzésen mentek keresztül, mielőtt a kontrasztméréseket elvégeztem. A TEM fel van szerelve egy NORAN gyártmányú

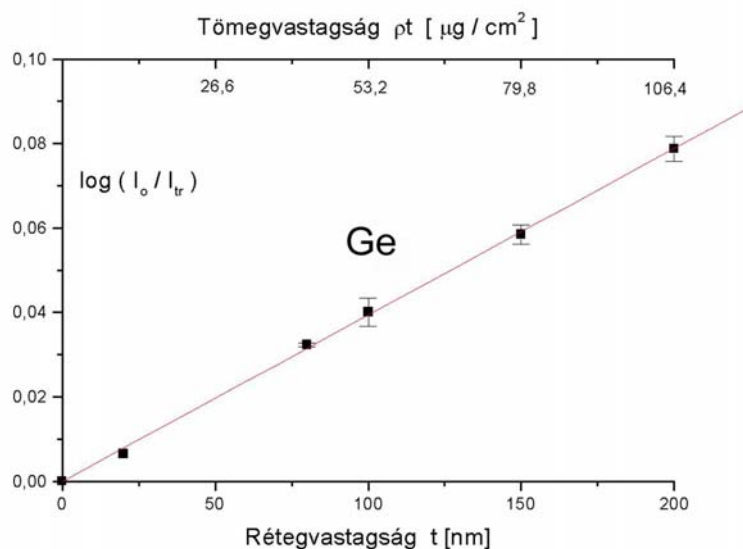
energiadisziperzív röntgenspektrométerrel, melynek detektora nagy tisztaságú germánium-kristály. Egykomponensű rétegekre a mért röntgenintenzitásnak lineárisan kell függnie a minta tömegvastagságától. Ezt röntgenspektrométerrel ellenőriztem.

A kontrasztméréshez a nagy szórásszöget úgy biztosítottam, hogy az objektív blendét visszahúztam a sugármenetből. A mérési eljárást részletesen az [A14]-ben írtam le.

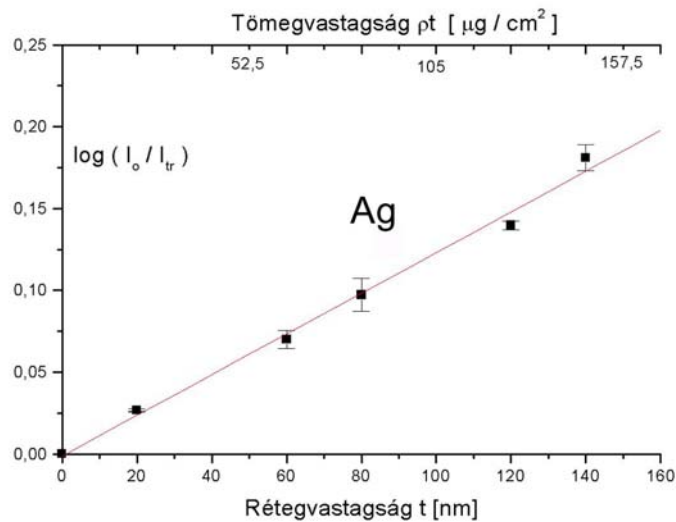
A kontrasztnak a minta vastagságától, illetve tömegvastagságától való függését a 39. ábra mutatja.



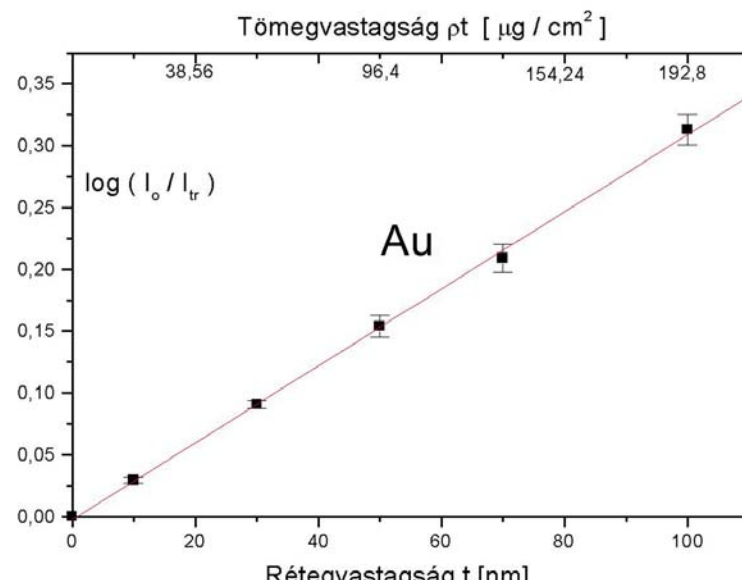
39. ábra. A kontraszt függése a minta vastagságtól, illetve tömegvastagságtól Ti rétegeken



40. ábra. A kontraszt függése a minta vastagságtól, illetve tömegvastagságtól Ge rétegeken



41. ábra. A kontraszt függése a minta vastagságtól, illetve tömegvastagságtól Ag rétegeken



42. ábra. A kontraszt függése a minta vastagságtól, illetve tömegvastagságtól Au rétegeken

Meghatározva a 39-42. ábrákon mutatott egyenesek meredekségét (S)

$$S_i = \frac{\log_{10}\left(\frac{I_0}{I_{tr}}\right)}{\rho t} = k_2 \frac{Z^x}{A} \quad (13b)$$

ahol $k_2 = 0,43429 k$, a következő értékeket kaptam:

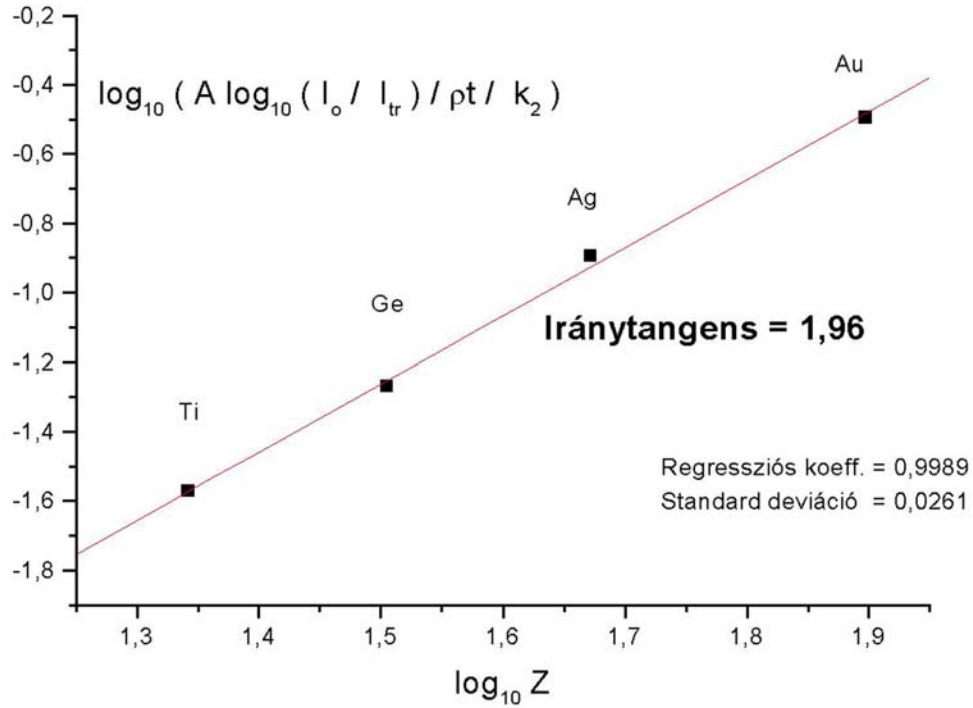
$S = 2,5 \times 10^{-4}$ Ti-ra; $S = 3,9 \times 10^{-4}$ Ge-ra;

$S = 1,24 \times 10^{-3}$ Ag-re; $S = 3,11 \times 10^{-3}$ Au-ra.

A (13b) egyenlet logaritmálásával kapjuk, hogy

$$\log_{10} \left(\frac{A \log_{10} \left(\frac{I_o}{I_{tr}} \right)}{\rho t} \right) = x \log_{10} Z + \log_{10} k_2 . \quad (14)$$

A (14) egyenlet bal oldalát a $\log_{10} Z$ függvényében ábrázoltam (43. ábra),



majd ismét a legkisebb négyzetek elve alapján történt illesztésből a következő numerikus értékekhez jutottam:

$$\log_{10} (A \lg S_i) = 1,9599 \log_{10} Z - 4,2024 \quad (15)$$

A (14) és (15) összehasonlításából következik, hogy a $k_2 = 6,3 \times 10^{-5}$, így $k = 1,44 \times 10^{-4}$. Ezért a (13a) egyenlet a következő alakban írható fel:

$$C = \log_{10} \left(\frac{I_o}{I_{tr}} \right) = \frac{1,44 \cdot 10^{-4} \rho t Z^{1,96}}{A} \quad (16)$$

ahol az 1,9599-t 1,96-ra kerekítettem.

III. 4. Az elektronszórás függése a gyorsító feszültségtől

A (16) szerint az elektronszórás rendszámfüggésének kitevőjére 200 kV-os gyorsítófeszültségen kapott érték (1,96) nagyon közel áll a Rutherford-közelítés által adott 2 értékhez.

Korábbi, 100 kV-os gyorsítófeszültségen végzett, más típusú mérésekben, a szórás rendszámfüggésének kitevőjére 1,8-t kaptam [149]. Ez késztetett annak elemzésére, hogy mivel magyarázható a rendszám kitevőjének feszültségfüggése.

Induljunk ki a (17a) alapegyenletből és hasonlítsuk össze a (17b) egyenlettel, amely a jelenség egy másik oldalról való megközelítéséből adódik:

$$I_{tr} = I_0 \exp\left(-k\rho t \frac{Z^x}{A}\right) \quad (17a)$$

$$I_{tr} = I_0 \exp(-N\sigma t) = I_0 \exp\left(-\frac{N_A \sigma \rho t}{A}\right) \quad (17b)$$

ahol

N - az egységnyi térfogatban lévő atomok száma

N_A - az Avogadro-szám

σ - a teljes szórási hatáskeresztmetszet

A (17a) és (17b) összehasonlításából látható, hogy a Z^x viselkedését a teljes szórási hatáskeresztmetszet σ határozza meg. A teljes szórási hatáskeresztmetszet a rugalmas (σ_e) és rugalmatlan (σ_i) szórási hatáskeresztmetszetek összegeként adódik.

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i$$

Vizsgáljuk meg külön a rugalmas és a rugalmatlan tagot.

A rugalmas szórás differenciális hatáskeresztmetszete (147)

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} \approx \frac{4 \gamma^2 Z^2}{a_0^2 k_0^4 (\theta^2 + \theta_0^2)^2} \quad (18)$$

ahol

$$\gamma = \left(1 - \left(v^2/c^2\right)\right)^{-1/2} \text{ relativisztikus korrekció}$$

a_0 - Bohr-sugár

$$k_0 = 2\pi/\lambda \text{ - hullámvektor}$$

θ - szórási szög

$$\theta_0 = \frac{1}{k_0 r_0} = \frac{\lambda}{2\pi r_0} = \frac{1,226}{2\pi r_0 \left[U (1 + 0,9788 \times 10^{-6} U)^{1/2} \right]}, \text{ árnyékolási tényező.}$$

r_0 - az árnyékolási sugár

U - gyorsító feszültség

A rugalmas szórási hatáskeresztmetszet a θ_0 árnyékolási tényezőn keresztül függ a gyorsító feszültségtől. Ha a $\theta_0 = 0$, akkor elhanyagoljuk az elektron buroknak az atommagra gyakorolt árnyékoló hatását és (18)-ból a Rutherford-közelítéshez jutunk el, amelyben a szórás Z^2 -es függést mutat. A Rutherford-közelítés nagy θ szórási szögekre jobban teljesül, mert az árnyékolásért felelős θ_0 (18)-ban elhanyagolhatóvá válik.

Ha a Thomas-Fermi-modellt tekintjük, amelyben az árnyékolási sugár:

$$r_0 = a_0 Z^{-1/3} = 0,0529 Z^{-1/3} \text{ nm},$$

akkor (18)-ban a rugalmas szórási hatáskeresztmetszet $Z^{4/3}$ -os rendszámfüggést mutat. A k_0 hullámvektor fontos szerepet játszik az árnyékolásban, ezért σ_e függ az elektronok hullámhosszától λ -tól, következésképpen a gyorsítófeszültségtől is.

A rugalmatlan szórás függését a gyorsító feszültségtől hasonlóképpen mutathatjuk meg.

A rugalmatlan szórás differenciális hatáskeresztmetszete [I52]:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{4 \gamma^2 Z}{a_0^2 q^4} \left\{ 1 - \frac{1}{[1 + (q r_0)^2]^2} \right\} \quad (19)$$

$\gamma = \left(1 - \left(\frac{v^2}{c^2}\right)\right)^{-1/2}$ relativisztikus korrekció

q - a szórásvektor, $q^2 \approx k_0^2 (\theta^2 + \theta_E^2)$

A (19) egyenlet közvetlenül is tartalmazza az r_0 árnyékolási sugarat és implicite a k_0 hullámvektor, miként a (18) egyenlet is. Így semmi kétség nincs afelől, hogy a rugalmatlan szórási keresztmetszet σ_i is függ a gyorsító feszültségtől. A diszkussziót azzal kezdtem, hogy a Z^x viselkedését a σ határozza meg, így a σ feszültségfüggésének bizonyításával azt bizonyítottam, (amit kísérletileg is kaptam), hogy az elektronszórás rendszámfüggésének kitevője x függ a gyorsítófeszültségtől [A14].

Röviden és szemléletesen úgy összegezhetők a fenti magyarázatot, hogy egyre növekvő gyorsítófeszültségnél egyre kevésbé árnyékolják le az atommagokat saját elektronjaik.

Azt, hogy más elektronmikroszkópokon milyen eredmény adódik, arra nézve csak jóslásokba bocsátkozhatok: 200 kV gyorsító feszültségen a szórás rendszámfüggésében a kitevőre 2-höz közeli értéket kell kapni, ha a szórás a nagy szögterületre történik. Ezt gyakorlatilag úgy valósítjuk meg, hogy az objektív blendét kihúzzuk a sugármenetből. A megoldás járulékos előnye, hogy ez a lépés reprodukálható viszonyok fenntartását eredményezi.

III. 5. Többkomponensű minták vastagságának meghatározása

A (16) egyenlet csak egykomponensű rétegek vastagságának meghatározását teszi lehetővé, amelynek viszonylag kicsi a gyakorlati jelentősége. Többkomponensű rétegek esetén a transzmittált elektronintenzitás függni fog a vizsgált terep kémiai összetételétől is. Mint korábban megmutattam, a c_i koncentrációk segítségével a következő átlagolás végezhető el [I49]:

$$\left(\frac{Z^x}{A}\right) = \sum_{i=1}^n \frac{c_i Z_i^x}{A_i} \quad (20)$$

A (20) formula segítségével az egykomponensű rétegekre nyert (16) formula általánosítható többkomponensű rétegekre is:

$$\rho t = \frac{\log_{10}\left(\frac{I_o}{I_{tr}}\right)}{1,44 \cdot 10^{-4} \sum_{i=1}^n \frac{c_i Z_i^{1,96}}{A_i}} \quad (21)$$

A (21) formula szerint egy minta ρt tömegvastagsága meghatározható kontrasztmérés segítségével, amennyiben a vizsgált pont kémiai összetétele (c_i) ismert. Az esetleg ismeretlen kémiai összetétel meghatározható az elektronmikroszkóphoz csatolt röntgen- vagy elektron-spektrométer segítségével.

III. 6. A mintavastagság ismeretének felhasználása az elektronsugaras mikroanalízisben

A kvantitatív elektronsugaras mikroanalízisben az ismeretlenek száma eggyel több, mint a rendelkezésre álló egyenletek száma. Ugyanis az n -komponensű vékony mintából kijövő röntgenintenzitásokra igaz, hogy

$$I_i^{(x)} = k_i^{(x)} c_i \rho t \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (22)$$

ahol a $k_i^{(x)}$ arányossági tényezőket egykomponensű rétegeken meg lehet határozni (ahol $c_i = 1$). Az n darab ismeretlen koncentráción kívül a minta tömegvastagsága, ρt is ismeretlen.

Ezért az analitikus kénytelen felhasználni a $\sum_{i=1}^n c_i = 1$ feltételt. Bár az első pillantásra úgy

tűnik, hogy ennek a feltételnek a felhasználása nem okozhat problémát, viszont a látszat csal, mert vannak olyan esetek, amikor e feltétel nem teljesül. Például akkor, amikor a detektálandó röntgensugárzás egy része abszorpció nélkül áthalad a detektoron, vagy amikor a dekonvolúció nem képes teljes biztonsággal szétválasztani az átlapoló csúcsokat, és a felsorolást még lehetne tovább folytatni. Röviden: a 100%-ra való normálás bizonytalanságok forrásává válhat. Viszont a (22) egyenletrendszernek az általunk levezetett (21)-el való kombinálása lehetővé teszi a normálás elkerülését, sőt a koncentrációk összegének a 100%-tól való eltérése az analízis megbízhatóságának jellemzésére szolgálhat.

A (21) egyenlet hasznosnak bizonyulhat olyan esetekben is, amikor szelektív röntgenabszorpció megy végbe a mintában. Ekkor a (22) egyenleteket ki kell egészíteni f_i szorzótényezőkkel, amelyek a röntgenabszorpciót figyelembe veszik:

$$I_i^{(x)} = k_i^{(x)} c_i \rho t f_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (23)$$

ahol

c_i - az i -edik komponens koncentrációja

ρt - az analizált pont lokális tömegvastagsága

k_i - kalibrációval meghatározandó arányossági tényezők, $k_i = \frac{I_{standard}^x}{\rho t_{standard}}$

f_i - a röntgensugárzásnak a mintában végbemenő abszorpcióját figyelembe vevő tényezők

$$f_i = \frac{\int_0^{\rho t} \varphi(\rho z, \rho t) \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i^{\min ta} \rho z \operatorname{cosec}(\Theta) \right] d(\rho z)}{\int_0^{\rho t} \varphi(\rho z, \rho t) d(\rho z)} \quad (24)$$

A (24) képletben

Θ - a röntgensugarak kilépési szöge a spektrométer irányába és

$\varphi(\rho z, \rho t)$ - a röntgengerjesztés mélységi eloszlási függvénye, amely nemcsak a minta teljes "t", vastagságától, hanem a minta felületétől számított "z" mélységtől is függ

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i^{\min ta} = \sum_{j=1}^n c_j \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i^j$, azaz a mintának az i -edik elem röntgensugárzására vonatkozó

tömegabszorpciós koefficiense, amely kifejezhető a minta komponenseinek ($j=1\dots n$) ugyanannak az i -edik elem röntgensugárzására vonatkozó tömegabszorpciós koefficienseivel

A (24) szerint egyenlő $f_i = 1$ vékony mintákra, ahol nincs abszorpció, és $f_i < 1$ szelektív abszorpció esetén.

Amikor a számolásainkat azzal a feltétellel végezzük el, hogy a minta kielégíti a vékonyréteg kritériumot ($f_i = 1$) és a kapott koncentrációk összege jelentősen eltér 100%-tól, ez annak a jele, hogy minta már nem "vékony" és benne röntgensugárzás abszorpciója nem elhanyagolható mértékű. Ilyenkor (az $f_i = 1$ feltétel mellett) kapott c_i és ρt értékekkel meghatározzuk az f_i tényezők közelítő értékeit, majd f_i ismeretében a (23) típusú egyenletekből pontosabb c_i és ρt értékeket kapjunk [I54]. Az idézett irodalomban az alumínium koncentrációja korrekció után 17,6%-ról 27,5%-ra megnőtt. ($\Delta c_{Al} = 56,2$ rel. %)

III. 7. A kontraszt-mérés kiterjesztése egykristályos rétegekre

A kontraszt meghatározása amorf és polikristályos rétegeken sokkal könnyebb, mint egykristályokon, mert az egykristály transzmissziója nagyon érzékeny a kristály orientációjára. Ezért azt tűztem ki célul, hogy megmutassam, hogy 200 kV gyorsítófeszültségen az exponenciális sugárgyengülés egykristályokra is érvényes, ha egyetlen orientációra korlátozzuk a vizsgálatot.

Az (100) orientációjú Au rétegeket speciálisan kezelt kősó felületén állítottam elő vákuumpárológatással [I55] és a párológatást rezgőkvarcos vastagságmérővel monitoroztam. Az elektrontranszmisszió illetve kontrasztméréshez a kősóról desztillált vízben leúsztatott rétegeket használtam. A kontrasztnak a mintavastagságtól való függéséhez pontos vastagságértékekre volt szükségem ezért a rétegek keresztmetszetét készítettem el ionsugaras vékonyítással, majd ezen a keresztmetszeteken mértem meg a rétegvastagságot a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeken.

A kontrasztot az Au rétegeken kétféle üzemmódban mértem: leképező üzemmódban 4400x-os nagyításban, miközben az objektív blendét visszahúztam a sugármenetből és határolt területű diffrakciós üzemmódban 44 mm-es kamera-hossz mellett. A kontraszt, miként polikristályos rétegeknél, lineáris függést mutatott a vastagságtól, bár a pontok szórása jelentősen nagyobb, mint a polikristályos Au rétegek esetén. A méréspontokra illesztett egyenes iránytangense mindkét üzemmódban hibahatáron belül megegyezik a polikristályos rétegeknél kapott értékkel. [A15]

A TEM egyszerű módosítása után olyan mérési paramétereket találtam, amelyben a vékonyrétegeken az elektrontranszmisszió exponenciális vastagságfüggést mutat. Szeparáltam a tömegvastagság és rendszámfüggést és értelmeztem az elektronszórás rendszámfüggésének feszültségfüggését. A rendszámfüggés szeparálása tömegvastagság-meghatározást tett lehetővé, amely végső soron az analitikai pontosság javításához vezet.

IV. Az eredmények hasznosítása

A röntgendetektorra felszerelhető röntgenfluoreszcens feltétet megvásárolta:

- a Berliini Werk für Fernsehelektronik,
- az ALUTERV FKI,
- a Központi Fizikai Kutatóintézet Szilárdtestfizikai Intézete
- a General Electric,

a mintatartóra helyezhető változatot:

az ORFK Bűnügyi és Szakértői Kutatóintézete
a Semmelweis Orvostudományi Egyetem II. Patológiai Intézete
a Nyugat-Magyarországi Egyetem Mezőgazdaságtudományi Kara, Mosonmagyaróvár,
a KFKI Izotópiintézete

Nemzetközi együttműködés keretében a turkui egyetemnek és az amerikai National Institute for Standard and Technology is használ egy-egy röntgenfluoreszcens feltétünket. Továbbá útmutatásaim alapján készült el Grazban és Ljubljanában egy-egy röntgenfluoreszcens feltét.

1982 és 1997 között számtalan esetben hasznosítottam munkahelyem, a Műszaki Fizikai Kutatóintézet Félvezető Főosztálya és Fémkutatási Főosztálya számára végzett vizsgálatokban. Többéves szerződéses munkát végeztem a röntgenfluoreszcens feltétellel a BM Bűnügyi Technikai Intézete és a Magyar Állami Földtani Intézet számára. Alkalmanként használtam a Központi Fizikai Kutatóintézet, a Mikroelektronikai Vállalat, a Távközlési Kutatóintézet és számos egyéb intézmény részére végzett vizsgálatokban.

Szabadalmaztattuk azt a két röntgenfluoreszcens feltétet, amelyet tudományos céljaink eléréséhez fejlesztettünk ki.

V. Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm Dr. Nagy Elemér és Dr. Bartha László igazgatóknak, - akik lehetővé tették az irányításuk alatt álló Műszaki Fizikai Kutatóintézetben-, hogy az ismertetett két témán dolgozhattam.

Külön köszönet illeti Dr. Barna Árpádot, aki több cikkben szerzőtársam, és akitől a legtöbbet tanultam a pályám során.

Köszönet Dr. Tóth Lajosnak a transzmissziós elektronmikroszkópos témában való diszkusszióért, Dr. Barna Árpádnénak és Barcza Gyulának a minta-preparációban nyújtott segítségért.

Hálás vagyok dr. Barna Árpádnak és dr. Menyhárd Miklósnak a doktori művel kapcsolatos kritikai megjegyzéseikért.

Végül megköszönöm az OTKA anyagi támogatását mind a röntgenfluoreszcens témában (No. 1221), mind pedig a transzmissziós elektronmikroszkópos témában (No. T4177 és No. T025042).

VI. Az idézett irodalom

- I1. R. D. Giaque, F. S. Goulding, J. M. Jaklevic, R. H. Pehl: Trace Element Determination with Semiconductor Detector Spectrometers,, Anal. Chem., vol. 45. p. 671, 1973.
- I2. K. F. J. Heinrich, Advances in X-Ray Analysis, vol. 5, p. 516, 1962.
- I3. .L. M. Middleman and J. D. Geller: Trace Element Analysis Using X-Ray Excitation with an Energy Dispersive Spectrometer on a Scanning Electron Microscope, Scanning Electron Microscopy, Part I, pp. 171–177, IITRI, Chicago, 1976.
- I4. B. Linnemanm and L. Reimer: Comparison of X-Ray Elemental Analysis by Electron Excitation and X-Ray Fluorescence, Scanning, vol.1, pp. 109-117, 1978.
- I5. M. Wendt: Patentschrift DD-WP 139 304, 1978.
- I6. M. Wendt and Th. Krajewski: Vergleichende Untersuchungen zur Energiedispersiven Röntgenfluoreszenz- und Elektronenstrahlmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop, Proceedings of 5 Tagung Mikrosonde, Leipzig pp. 125-129, 1981.
- I7. R. M. Weiss: Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit bei der qualitativen Röntgenanalyse im REM durch Röntgen-Fluoreszenz Anregung, Beitr. elektronenmikr. Direktabb. Oberfl. vol. 12/1, pp. 209-216, 1979.
- I8. R. Eckert: X-ray Fluorescence in the SEM with Stub Target, in Proc. 10th Int. nat Congress on Electron Microscopy, Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie e.V., Hamburg, vol. 1, pp. 677– 678, 1982.
- I9. W. Plannet: Leaflet Röntgenbox, Plano, Marburg, Germany, 1983.
- I10. J. B. Warren and H. W. Kraner: Optimized Stage Design for X-Ray Fluorescence Analysis in the Scanning Electron Microscope, Scanning Electron Microscopy, AMF O'Hare, Chicago, vol. IV. pp. 1373-1378, 1982.
- I11. A. van Riessen and K. W. Terry: X-Ray Induced X-Ray Fluorescence in a JSM-35C Scanning Microscope, JEOL News, vol. 20E, No. 3. (75), pp. 19–23, 1982.
- I12. J. U. Hahn and H. F. Schöler: Qualitative und quantitative Röntgenanalyse von Schwermetallen im Sedimenten im REM durch Röntgenfluorecenz-Anregung. Fresenius Z. Anal. Chem. vol. 315, pp. 679-682, 1983.
- I13. P. Golob: X-Ray Fluorescence Analysis in the Scanning Electron Microscope, Microchimica Acta II./1-2, pp. 1-14, 1985.
- I14. P. Pavli: X-Ray Fluorescence Analysis in the Scanning Electron Microscope, Vacuum 40, No. 1-2, pp. 121-124, 1990.
- I15. N.D. Meeks and M. E. C. Suggitt: Trace Element Detection in the SEM by X-Ray Induced Fluorescence , Microscopy and Analysis , March, pp. 23-27, 1990.
- I16. M. C. Nichols and R. W. Ryon: An X-ray Microfluorescence Analysis System with Diffraction Capabilities, Advances in X-Ray Analysis ed. by C. S. Barrett et al. Plenum Press, New York, vol. 29, pp. 423–426, 1986.
- I17. D. C. Wherry, B. J. Cross: XRF, Microbeam Analysis and Digital Imaging Combined into Powerful New Technique, Kevex Analyst, 12, pp. 8-9, 1986.
- I18. A. Rindby: Nucl. Instrum Methods, Sect A, 249, 536, 1986.
- I19. H. Nozaki and Y. Nakazawa: J. Appl. Csystallogr. 19, 453, 1986.
- I20. M. A. Kumakov and F.F Komarov: Phys. Rep. 191, 289, 1990.
- I21. F. Jentzsch and E. Nahring: Z. Tech. Phys, vol. 12, 185, 1931.
- I22. P. Voglis: PhD Thesis, Chalmers University of Technology and University of Gothenburg, 1995.
- I23. A. G. Attaelmanan: PhD Thesis, Chalmers University of Technology and University of Gothenburg, 1995.

- I24. J. Gormley, T. Jach, E. Sttel and Qi-Fan Xiao: Polycapillary X-Ray Optic Spectral Gain and Transmission, *X-Ray Spectrometry*, vol. 28, pp. 115-120, 1999.
- I25. X. Ding, Y. He and Y. Yan: X-Ray Source for X-Ray Microfluorescence Using a Monolithic X-Ray Focusing Lens Combined with Aperture Optics, *X-Ray Spectrometry*, vol. 26, 374-379, 1997.
- I26. G. E. Ice: Microbeam-Forming Methods for Synchrotron Radiation, *X-Ray Spectrometry*, vol. 26, pp. 315-326, 1997.
- I27. K. Janssens, G. Vittiglio, I. Deraedt, A. Aerts, B. Vekemans, L. Vincze, F. Wei, I. Deryck, O. Schalm, F. Adams, A. Rindby, A. Knöchel, A. Simionovici and A. Snigirev: Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archeometry, *X-Ray Spectrometry*, vol. 29, pp. 73-91, 2000.
- I28. K.W. Jones and B. M. Gordon: *Anal. Chem.* vol. 61, 341, 1989.
- I29. R. Rebonato, G. E. Ice, A. Habeschuss and J. C. Bilello: *Philos. Mag. A.* vol. 60, 57, 1989.
- I30. D. H. Bilderbach, S.A. Hoffman and D. J. Thiel: *Science* vol. 263, 201, 1994.
- I31. A. Somogyi, M. Drakopoulos, L. Vincze, B. Vekemans, C. Camerani, K. Janssens, A. Snigirev and F. Adams: ID18F: a new micro-x-ray fluorescence end-station at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF): preliminary results, *X-Ray Spectrometry*, vol. 30, pp. 242-252, 2001.
- I32. S. J. B. Read: *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, p. 198, 1975.
- I33. R. L. Watson, M. W. Michael, J. Hernandez, A. K. Leeper and C. D. Wendt: Excitation Efficiencies for K and L X-Ray Fluorescence by a Mo Transmission Tube, in *Advances in X-Ray Analysis*, vol. 21, pp. 105-118, 1978
- I34. Valadár A., Pozsgai I: Energiadisziperzív röntgenspektrométer jelfeldolgozó képességének javítása nyalábszaggyatással, *Finommechanika-Mikrotechnika*, 21, 289-292, 1982.
- I35. K. Janssens, L. Vincze, B. Vekemans, A. Aerts, F. Adams, K. W. Jones and A. Knöchel: Synchrotron Radiation Induced X-Ray Microfluorence Analysis, *Microchimica Acta* (Suppl. 13), pp. 87-115, 1996.
- I36. R. H. Keeley and S. Christofides: Classification of Small Glass Fragments by X-Ray Microanalysis with the SEM and a Small Sample XRF Spectrometer, *Scanning Electron Microscopy SEM Inc. AMF O'Hare*, IL 60666 USA, vol. 1, pp. 459-464, 1979.
- I37. J. A. Small, S. D. Leigh, D. E. Newbury and R. Myklebust: Modeling of the bremsstrahlung radiation produced in pure-element targets by 10-40 keV electrons, *J. Appl. Phys.* vol. 61, (2), pp. 459-469, 1987.
- I38. R. L. Myklebust, C. E. Fiori, and K. F. J. Heinrich: NBS Tech. Note No. 1106, 1979.
- I39. R. L. Myklebust, D. E. Newbury and H. Yakowitz: NBS Special Pub. No. 460, editor K. F. J. Heinrich, D. E. Newbury, and H. Yakowitz (Department of Commerce, Washington, DC), pp. 105-128, 1979.
- I40. R. L. Myklebust, D. E. Newbury and J. A. Small: *Microbeam Analysis*, editor D. B. Wittry (San Francisco Press, C. A.), pp. 49-50, 1980.
- I41. T. P. Thin and J. Leroux: New Basic Empirical Expression for Computing Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients, *X-Ray Spectrometry*, vol. 8, pp. 85-91, 1979.
- I42. M. Green and V. E. Cosslett: The Efficiency of Production of Characteristic X-Radiation in Thick Targets of a Pure Element, *Proc. Phys. Soc.* vol. 78, pp. 1206-1214, 1961.
- I43. J. Sherman: The Theoretical Derivation of Fluorescent X-Ray Intensities from Mixtures, *Spectrochimica Acta*, vol. 7, 283, 1955.

- I44. J. W. Criss, L. S. Birks, J. V. Gilfrich: Versatile X-Ray Analysis Program Combining Fundamental Parameters and Empirical Coefficients, *Analytical Chemistry*, vol. 50, pp. 33–37, 1978.
- I45. J. V. Gilfrich: in *Handbook of Spectroscopy*, ed. J.W. Robinson, vol. 1, p. 237, 1974.
- I46. D. B. Bilbrey, G. R. Bogart, D. E. Leiden and A. R. Harding, Comparison of Fundamental Parameters Programs for Quantitative X-Ray Fluorescence Spectrometry, *X-Ray Spectrometry*, vol. 17, pp. 63–73, 1988.
- I47. R. F. Egerton: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York and London, p. 291, 1986.
- I48. S. M. Allen: Foil Thickness Measurement from Convergent-beam Diffraction Pattern, *Phil. Mag. A* 43, pp. 325–335, 1981.
- I49. I. Pozsgai, Á. Barna: Wavelength-dispersive Microanalysis in the Transmission Electron Microscope Scanning Electron Microscopy, *Scanning Electron Microscopy*, SEM Inc., AMF O' Hare, Chicago, IL 60666, USA, vol. 2, pp. 585–601, 1983.
- I50. F. Lenz: Zur Streuung mittelschneller Elektronen in kleinste Winkel, *Zeitschrift für Naturforschung*, A9, p.185, 1954.
- I51. G. Moliere: Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen, *Zeitschrift für Naturforschung*, A2, p. 133, 1947.
- I52. L. Reimer: *Transmission Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, Berlin p. 146, 1984.
- I53. L. Reimer: Zur Elektronenabsorption dünner Metallaufdampfschichten im Elektronenmikroskop, *Zeitschrift für angewandte Physik*, 34–38, 1957.
- I54. I. Pozsgai: Correction for X-Ray Absorption in Thin Film Microanalysis, *Proc. Conf. EUREM 80*, The Hague, vol. 3, pp. 150–151, 1980.
- I55. G. Sáfrány, O. Geszti, P. B. Barna, J. R. Günther, *Thin solid Films*, 229, pp. 37-43 1993)

VII. A saját kutatási eredményeket tartalmazó irodalom

A: nemzetközi tudományos folyóiratok

B: nemzetközi konferenciák kiadványai

A1 I. Pozsgai: X-Ray Microfluorescence Analysis Inside and Outside the Electron Microscope X-Ray Spectrometry, vol 20, pp. 215–223, 1991.

A2 Pozsgai I.: Mikroröntgenfluoreszcens analízis az elektronmikroszkópban, Magyar Kémiai Folyóirat 95. évf., 3.szám, 124–130, 1989.

A3 I. Pozsgai: Trace Element Analysis in the SEM, Microscopy and Analysis, pp. 31–33, Nov. 1993.

A4 I. Pozsgai: Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis in the Scanning Electron Microscope, ATOMKI Közlemények, vol. 24, suppl. 3, pp. 38–39, 1982.

A5 Á. Barna, I. Pozsgai, C. E. Fiori and S. A. Wight: Lowering the Limits of Detection of X-Ray Fluorescence Analysis in the Electron Microscope, X-Ray Spectrometry, vol. 23, pp. 32–35, 1994.

A6 Barna Á., Pozsgai I.: Újabb megoldás a röntgenfluoreszcens analízis detektálási határainak javítására az elektron mikroszkópban, Magyar Kémiai Folyóirat, 99.évf., 5, 193–196, 1993.

A7 I. Pozsgai: Detection Limits of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis in the Scanning Electron Microscope, ATOMKI Közlemények, vol. 27, no.1, pp. 26–29, 1985.

A8 I. Pozsgai: High Lateral Resolution X-ray Fluorescence Analysis in the Scanning Electron Microscope, SCANNING, vol. 9, pp. 36–40, 1987.

A9 I. Pozsgai, A. Barna, P. Tóth: Size Effect in Glass Fragment Identification by Micro-X-Ray Fluorescence Analysis, SCANNING, vol. 12, pp. 53–56, 1990.

A10 K. T. Biró, I. Pozsgai, A. Vladár: Electro-Beam Microanalysis of Obsidian Samples from Geological and Archeological Sites, Acta Archeologica Academiae Scientiarum Hungaricae, vol. 38, pp. 257–278, 1986.

A11 K. Somogyi, D. N. Korbutyuk, L. N. Lashkovich and I. Pozsgai: Cu Diffusion into GaAs from Water-Based Solution, Phys.Stat. Sol. (a) 114, pp. 635–642, 1988.

A12 I. Pozsgai, Characterization of an X-Ray Source for the Fundamental Parameter Method, X-Ray Spectrometry, vol. 21, pp. 249–252, 1992.

A13 Pozsgai I.: Alapvető paraméterek módszere polikromatikus forrású röntgenemissziós analízisre, Magyar Kémiai Folyóirat, 96.évf., 373–376, szept., 1990.

A14 I. Pozsgai: Thickness Determination by Measuring Electron Transmission in the TEM at 200 kV, Ultramicroscopy, 68 pp. 69-75, 1997.

A15 I. Pozsgai, L. Tóth: Linear thickness dependence of electron contrast in single crystal gold films in the TEM, Proc of EUREM 12, Brno, Czech Republic, July 9-14, 2000, S75-S76).

B1 I. Pozsgai: Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis in the Scanning Electron Microscope, Proc. of the 10th Int. Nat. Congress on Electron Microscopy, Hamburg, vol. 1, 681–682, 1982.

B2 Á. Barna, I. Pozsgai, C. E. Fiori, S. A. Wight: XRF Attachment on the Specimen Stage of the Electron Microscope, Proceedings of the Multinational Congress on Electron Microscopy, Parma, pp. 347–348, 1993.

B3 Á. Barna, I. Pozsgai, C. E. Fiori, S. A. Wight: XRF Attachment on the Specimen Stage of the Electron Microscope, 3rd European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Rimini, p. 200, 1993.

- B4** I. Pozsgai: Detection Limits of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis in the Scanning Electron Microscope Proc. 8th European Conf. on Electron Microscopy, Budapest, vol. 1, pp. 453–454, 1984.
- B5** I. Pozsgai: On the Atomic Number Dependence of the X-ray Fluorescence Analysis in the Electron Microscope, Electron Microscopy and Microanalysis-1985, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 78, pp. 201–204, 1985.
- B6** I. Pozsgai: Nachweisgrenzen von energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF) im Rasterelektronmikroskop, Festkörperanalytik 4. Tagung, Karl-Marx-Stadt, pp. 45–46, 1984.
- B7** I. Pozsgai: Micro-X-Ray-Fluorescence Analysis in the Electron Microscope, Proc. Quantitative Microanalysis-Advanced Topics, Turku, 1988.
- B8** I. Pozsgai, Á. Barna and P. Tóth: Identification of Small Glass Fragments by X-ray Fluorescence Analysis in the Scanning Electron Microscope, Proc. of 9th European Conf. on Electron Microscopy, York, (UK), Inst. Phys. Conf. Ser. 93. vol. 1, pp. 243–244 1988.
- B9** I. Pozsgai, M. Bucsek, Gy. Csordás: Trace Element Analysis of Biological Specimens in the Scanning Electron Microscope, Proc. of the 11th European Conference on Electron Microscopy, Dublin, (kompakt diszken), 1996.
- B10** I. Pozsgai, M. Bucsek, Gy. Csordás: Trace Element Analysis of Biological Specimens in the Scanning Electron Microscope, Proc. of EMAS96, 2nd Regional Workshop on Electron Probe Microanalysis of Materials Today - Practical Aspects, Balatonfüred, pp. 50–51, 1996.
- B11** Gy. Csordás, M. Bucsek, I. Pozsgai: Post Mortem Analysis of Copper by X-Ray Fluorescence Analysis in a Treated Human Liver of Wilson-disease, Centenary Congress of the Society of Hungarian Pathologists, Szeged. Proceedings, p. 73, 1995.
- B12** M. J. Bucsek, Gy. Csordás, M. Papp, I. Pozsgai, A. Kádár: Possibility of Trace Element Analysis in the Scanning Electron Microscope, Pathology International, vol. 46, suppl. 1, p. 528, 1996.
- B13** S. Sándor, I. Pozsgai, H. Rausch and R. Van Grieken: Application of EPXMA and X-Ray Microfluorescence in the SEM for Environmental Samples, European Conference on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, Mykonos, Greece, 1992.
- B14** I. Pozsgai: Quantifying X-Ray Fluorescence in the Electron Microscope, in Electron Microscopy 92, Proc. of the 10th European Congress on Electron Microscopy, vol. 1, pp. 315–316, 1992.
- B15** I. Pozsgai: On the Quantitation of X-Ray Fluorescence Analysis in the Electron Microscope, 3rd. Hungarian-Austrian Conf. on Electron Microscopy, Balatonalmádi, Optik, suppl. 5, vol. 88, p.27, 1991.

C: Szabadalmak

- C1** Pozsgai I., Barna Á.: Berendezés röntgenfluoreszcens analízisre, Szabadalom No. HU 200 841 B, 1986.
- C2** Barna Á., Pozsgai I., Szigethy D.: Transzmissziós röntgenfluoreszcens feltét, előnyösen elektronmikroszkópban való alkalmazásra, Szabadalmi bejelentés, 1995. márc. 3.

VIII. Tézisek

1. Új típusú röntgenfluoreszcens feltétek.

[A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 B14, C1, C2]

1.1 Olyan feltéteket fejlesztettem ki, amelyekkel nyomelemanalízist lehet végezni röntgenfluoreszcens analízis segítségével az energiadiszperzív röntgenspektrométerrel ellátott pásztázó elektronmikroszkópban

Ezek a feltétek az elektronmikroszkóp röntgenspektrométer kombinációra jellemző detektálási határokat 2 illetve 3 nagyságrenddel javítják a feltét nélkül végrehajtható elektronsugaras mikroanalízishez képest. A pásztázó elektronmikroszkóp röntgenspektrométer kombinációval 1000-2000 ppm-es detektálási határokat lehet elérni, azonban a feltétek alkalmazásával ezek az 1-10 ppm tartományba javulnak.

További előnyök:

Egy nagyságrenddel jobb detektálási határokat adnak a molibdén röntgensóval megvalósított röntgenfluoreszcens berendezésekhez képest. A feltétek versenyképesek a szinkrotron sugárzással megvalósított fluoreszcens analízissel a $Z=15-20$ rendszám tartományban, és a $Z=11-14$ rendszám tartományban még felül is múlják a szinkrotronokat a detektálási határok tekintetében.

A röntgendetektor csövére felszerelhető feltét előnye, hogy a pásztázó elektronmikroszkópot, mint környezetet messzemenően kihasználja a röntgenfluoreszcens analízissel vizsgálandó terepek kiválasztására egyrészt a kémiai összetételre érzékeny visszashórt elektron üzemmód alkalmazásával, továbbá az elektronsugaras mikroanalízissel, mint segédeszközzel. Mindegyik feltét lehetővé teszi, hogy elektromosan nem vezető anyagokat analízáljunk anélkül, hogy azokat az analízis előtt szénnel vagy egyéb elektromosan vezető réteggel be kellene párologtatnunk. A elektronsugárzásra és hőre érzékeny, főként biológiai preparátumok, mint pl. haj és bőr is jól vizsgálható a feltétek segítségével mivel a mintát gyakorlatilag nem éri el az elektronok és a hőterhelésük is elenyészően csekély az elektronsugaras mikroanalízishez képest.

1.1. Elsőként ismertem fel és bizonyítottam, hogy a target fólia vastagságának növelésével, a röntgenforrás sugárzása kvázi-monokromatikussá tehető.

A kvázi-monokromatikusság jelentősége abban áll, hogy az ilyen forrás a hozzá energiában közel eső, viszonylag szűk energia tartományban nagyon jó detektálási határokat eredményez. A tőle távolabb eső tartományba más anyagú, de szintén kvázi-monokromatikus tulajdonságú targetet vetünk be.

A kvázi-monokromatikusság alkalmazásával a detektálási határokat a röntgenforrás energiájához közeli tartományban egy 3-as faktorról javítottam.

1.2. Elsőként valósítottam meg a mikroröntgenfluoreszcens a pásztázó elektronmikroszkópban. Vékony fólia használatán alapuló szélessávú gerjesztés (10 μm molibdén) és kis méretű (100 μm) apertúra alkalmazásával 300 μm -es laterális felbontást értem el a röntgendetektorra szerelt feltét segítségével. Felismertem, hogy ilyen felbontási viszonyok mellett a mintatartó vezérelt mozgásával a nyomelemek kétdimenziós eloszlása vehető fel.

2. Alkalmazások. [A9, A10, A11, B8, B9, B10, B11, B12, B13,]

Az 1. tézispontban leírt feltétek alkalmazásával biológiában, geológiában, szilárdtest fizikában és a bűnügyi technikában új tudományos ismeretek szerzéséhez járultam hozzá.

2.1. Wilson-kórban elhunyt betegek májában a réz nyomelem mértékű feldúsulását mutattam ki. A gyógyszeres kezelés hatására a réz koncentrációja csökkenést mutatott. Az egészséges kontrol szövetben réz nem volt kimutatható.

2.2. Bauxitban az ismert komponensek mellett 9 nyomelemet mutattam ki (Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, Rb, Sr, Y). Obszidiánok lelőhelyének azonosítását végeztük annak nyomelem-tartalma alapján.

2.3. Réz diffúzióját követtem GaAs-ben röntgenfluoreszcens analízissel.:1 ppm-nél kisebb Cu koncentrációt mutattam ki.

2.4. Kimutattam, hogy az analízis laterális felbontóképességén belül homogénnek tekinthető tömb üveg a törés után a szilánk méretétől függően (<1 mm) eltérő spektrumokat ad.

A kis szemcsékben a könnyebb elemek nagyobb, a nehezebb elemek kisebb röntgenintenzitást mutatnak, mint az a homogénnek feltételezett tömb anyag, amelyből a szilánkok származnak.

Megmutattam, hogy a korábban kritikusmélység-hatásnak tartott effektus valójában kritikusméret-hatás, azaz nemcsak a szilánkok vastagsága, hanem annak laterális kiterjedése is szerepet játszik létrejöttében.

Felismertem, hogy megfelelő konstrukciójú mintatartó (vékony műanyag fóliával fedett molibdén fóliával bélelt szén lábos) alkalmazásával a röntgen forrás Compton-csúcsának intenzitása a szilánkok tömegével arányos mennyiséggé válik.

A röntgenforrás Compton-csúcsára való normálással a méreteffektust kiejtettem, így szemcsemérettől függetlenné tettem az intenzitásértékeket. Bűnügyi technikai azonosításhoz olyan üveg szemcséket választottam szét nyomelem-tartalmuk alapján, amelyek a négy tizedes jegyig szignifikáns törésmutató méréssel nem voltak szétválaszthatók.

3. A pásztázó elektronmikroszkópos, transzmissziós röntgenforrás karakterisztikájának (az intenzitás energia szerinti eloszlásának) meghatározására új módszert dolgoztam ki. [A12, A13, B14, B15]

3.1. Új felfogású **modell** felhasználásával módszert fejlesztettem ki a transzmissziós röntgenső karakterisztikájának számítására és számítógépre programoztam.

A modellem feltételezi, hogy egy "X" anyagú "t" vastagságú röntgenforrás karakterisztikája úgy írható le, mint ha az "X" tömbanyagban gerjedt röntgensugárzás egy ugyanolyan anyagú "t" vastagságú fólián menne keresztül az exponenciális sugárgyengülés törvényei szerint. A kivitelezéshez szükséges az "X" tömbanyag mért elektrongerjesztéses röntgenspektruma és a target "t" vastagságának ismerete. A mért spektrumból számítógépes programmal meghatározható a gerjesztett spektrum energiafüggése majd a tömegabszorpciós koefficiensek energiafüggésének és az exponenciális sugárgyengülésnek a figyelembevételével a keresett forrás karakterisztikája. Az eljárás előnye, hogy nem általában tekinti a viszonyokat, hanem konkrétan annak a röntgenspektrométernek az adatait (ablakvastagság, detektorkristály-vastagság, holtréteg-vastagság stb.) veszi figyelembe, amellyel az elektrongerjesztéses spektrum lett felvéve és amellyel a röntgenfluoreszcens analízis is történik.

3.2. Felhasználva a számítással nyert forráskarakterisztikát, javítottam a kvantitatív röntgenfluoreszcens analízis pontosságát, mellékkomponensek és nyomelemek esetén mintegy kettes faktossal. Ezt olyan minták analízisével bizonyítottam, ahol a másodlagos fluoreszcencia (Mn, Cr, Fe, Ni egymásra hatása) a legnagyobb mértékű.

4. Integrált, transzmittált elektronintenzitás meghatározása transzmissziós elektron-mikroszkópban. [A14]

Meghatároztam a transzmissziós elektronmikroszkóp (Philips CM20) azon beállítási paramétereit, amelyek mellett 200 kV-nál az amorf és polikristályos rétegek exponenciális sugárgyengülést mutatnak a minta vastagságának függvényében, annak köszönhetően, hogy a Bragg-reflexiók zavaró hatása kiesik a transzmittált áram szög szerinti integrálása miatt.

5. Meghatároztam az elektronszórás rendszámfüggését Ti^{22} , Ge^{32} , Ag^{47} és Au^{79} rétegek vastagságsorozatán. A szórás $Z^{1,96}$ -nal arányos 200 kV-os gyorsító feszültségen.

Az 1,96-os exponens azt jelenti, hogy a 200 kV gyorsító feszültség elég nagy ahhoz, hogy erősen megközelítsük a Rutherford-szórás által elméletileg megadott 2-es exponens értékét. Míg 100 kV gyorsító feszültségen a rendszám kitevőjére 1,8-t kaptam, addig 200 kV-on kapott 1,96-os exponens egyértelműen bizonyította, hogy nemcsak a különböző elméleti formulák (Lenz, Moliere, Rutherford) által jósolt exponensek között van különbség, hanem a mért értékekben is.

5.1. Értelmeztem az elektronszórás rendszámfüggésének változását a gyorsító feszültséggel. A gyorsító feszültségtől való függés oka az, hogy a szóró atommagokat körülvevő elektronburok árnyékoló hatása veszít hatékonyságából a növekvő gyorsító feszültséggel, miként azt a rugalmas és rugalmatlan szórás differenciál egyenleteinek elemzéséből megállapítottam.

TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS	2
I. 1. A társadalmi és tudományos háttér.	2
I. 2. Célkitűzések és műszaki háttér	3
II. MIKRORÖNTGEN FLUORESZCENS FELTÉTEK FEJLESZTÉSE PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPHOZ CSATOLT ENERGIADISZPERZÍV RÖNTGENSPEKTROMÉTERRE.	4
II. 1. Irodalmi előzmények	4
II. 2. A feltét tervezésének konstrukciós elvei	14
II. 3. A röntgendetektorra szerelt feltét előnyös vonásai	17
II. 4. A mintatartó asztalra tervezett röntgenfluoreszcens feltét	18
II. 5. A röntgenfluoreszcens analízis detektálási határának rendszám-függése	19
II. 6. Szélessávú és kvázi-monokromatikus gerjesztés	25
II. 7. A röntgenfluoreszcens analízis laterális felbontása	28
II. 8. A pásztázó elektronmikroszkópban végrehajtható röntgenfluoreszcens analízis alkalmazásai	28
II. 9. A transzmissziós röntgenforrás karakterisztikájának meghatározása	37
II. 10. Kvantitatív röntgenfluoreszcens analízis program	39
III. MINTAVASTAGSÁG MEGHATÁROZÁSA TRANZMISSZIÓS ELEKTRONMIKROSKÓPBAN 200 KV GYORSÍTÓFESZÜLTSÉGEN	44
III. 1. Irodalmi előzmények	44
III. 2. A kontraszt-meghatározás mérési elrendezése	44
III. 3. Az elektrontranszmisszió rendszám- és tömegvastagság-függésének szeparálása	46
III. 4. Az elektronszórás függése a gyorsító feszültségtől	49
III. 5. Többkomponensű minták vastagságának meghatározása	51
III. 6. A mintavastagság ismeretének felhasználása az elektronsugaras mikroanalízisben	51
III. 7. A kontraszt-mérés kiterjesztése egykristályos rétegekre	53
IV. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSA	53
V. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	54

VI. AZ IDÉZETT IRODALOM	55
VII. A SAJÁTKUTATÁSI EREDMÉNYEKET TARTALMAZÓ IRODALOM	58
C: SZABADALMAK	59
VIII. TÉZISEK	60